Band 154 Oktober 1957 Heft 2

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
DEC 9 57

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Schurz, J., Empirische Zusammenhänge zwischen den Fließkurven hochmolekularer Lösungen und den Eigenschaften der gelösten Moleküle, Teil I (mit 3 Abbildungen) 97

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Lange, H., Über die energetische Wechselwirkung zwischen Textilfasern und Pigmentschutz beim Waschprozeß, Teil 1 (mit 9 Abbildungen) 103

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Innsbruck (Österreich)

E. Cremer und H. Gruber, Kalorimetrische Adsorptionswärmen von Edelgasen an Aktivkohle (mit 5 Abbildungen und 5 Tabellen) 111

Aus dem Mannesmann-Forschungsinstitut G.m.b.H., Duisburg-Huckingen

Pepperhoff, W. und C. Passow, Absorption und Streuung von Licht an Eisenoxyd-Aerosolen (mit 1 Abbildung und 3 Tabellen) 117

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Debrecen (Ungarn)

Imre, L., Neuere prinzipielle Bemerkungen zur heterogenen Reaktionskinetik. III. Teil: Weitere Untersuchungen über die Eigenschaften der Übergangsschichten an fest-flüssigen Phasengrenzen (mit 8 Abbildungen und 1 Tabelle) 119

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A., Katharina Udvarhelyi und F. Horkay, Über die fraktionierende Koagulation der Phenol-Formaldehyd-Harze mit wäßrigen Elektrolytlösungen (mit 10 Abbildungen und 12 Tabellen) . 130

From the Chemical Laboratories, University Allahabad (India)

Bose, S. K. and S. P. Mushran, Conductometric and Electrometric Studies of Ferric Succinate (with 4 figures) 141

From the Chemical Laboratories, The University of Allahabad (India)

Rai, Rama Shanker and Satyeshwar Ghosh, Studies in Coagulation. Part IV. Coagulation of Hydrous Stannic Oxide Sol (with 7 tables) 143

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mit 62 Abbildungen und 50 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Rai, Rama Shanker and Satyeswhar Ghosh, Slow Coagulation of Colloidal Silver (with 4 figures and 4 tables) . . . 146

From the Chemical Laboratories, Muslim University, Aligarh (India)

Beg, M. Aijaz and W. U. Malik, Changes in the Zeta-Potential of Copper Ferrocyanide Sol by Gradual Addition of Electrolytes (with 2 figures) 149

From the Dept. of General Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore (India)

Ramakrishna, V., Dipole Moments of Derivatives of Glucose, Galactose and Lactose. Part III. Chloroform as Solvent (with 6 tables) 152

Aus den Chemischen Werken Hüls, Aktiengesellschaft, Marl

Wenning, H., Elektrolytkoagulation von Buna S3-Latex (mit 16 Abbildungen und 12 Tabellen) 154

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Laboratorium der Firma Gebr. Haake K.G. Berlin-Düsseldorf und aus dem Laboratorium des Fachverbandes der Süßwarenindustrie, Köln

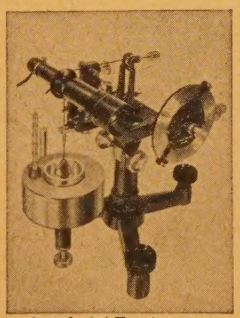
Heinz, W. und A. Fincke, Zur Berechnung des Reibungsgesetzes plastischer Substanzen 167

Aus dem Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo (Japan)

Kobatake, Yonosuke and Yukihiko Inoue, Temperature Dependence of Static Electricity Observed During Peeling of Polymer Films from Glass (with 2 figures) 168

Buchbesprechungen 169

Referate 171



Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a
Gertigstraße 31

Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89–95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2–3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51–54

Angebote erbeten an:

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt · Holzhofallee 35

THE FARADAY SOCIETY

A GENERAL DISCUSSION ON

Configurations and Interaction of Macromolecules

WILL BE HELD DURING APRIL, 1958

The Discussion will be concerned with the types of structural configurations, arrangements of macromolecules both internally and in relation to other molecules, and with the forces involved in determining them. It is proposed to deal with the structural aspects in the following four categories:

I. Configurations of linear polymers (in solids and concentrated solutions; twining of polymer chains; formation of polymer sheets).
II. Association of polymers to form larger bodies of collodial dimensions.
III. Liquid crystals.
IV. Molecular structure of intra-cellular material.

Further particulars will be issued in due course.

The Secretary, The Faraday Society, 6 Gray's Inn Square, London W. C. 1.

Der Inlandauflage dieses Heftes liegen folgende Prospekte bei:

Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
Steinkopff Verlag, Darmstadt

Wir bitten unsere Leser um Beachtung!

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 154 Oktober 1957 Heft 2

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Empirische Zusammenhänge zwischen den Fließkurven hochmolekularer Lösungen und den Eigenschaften der gelösten Moleküle, Teil I

Von J. Schurz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Februar 1957)

Einleitung

Das Endziel der Interpretation von experimentellen Ergebnissen ist die Ermittlung von quantitativen Beziehungen zwischen meßbaren Größen und diskreten Eigenschaften des Systems. Die physikalische Chemie, in ihrer Anwendung auf hochpolymere Stoffe, lehrte z. B. aus Messungen des osmotischen Druckes, der Lichtstreuung, der Röntgenstreuung, des Sedimentations- und Diffusionsverhaltens usw., Größen wie das mittlere Molekulargewicht, die Molekülgestalt, die mittleren Moleküldimensionen, die Molekulargewichtsverteilung, die Beweglichkeit und die Steifheit der Moleküle u. a. m. zu ermitteln. Man kann bei der Aufstellung einer solchen Beziehung grundsätzlich zwei Wege beschreiten. Zunächst ist es möglich, auf Grund einer plausiblen Modellannahme eine Formel abzuleiten und diese dann durch Experimente zu belegen; je nach der Brauchbarkeit des zugrunde liegenden Modells werden dann Theorie und Experiment mehr oder weniger gut übereinstimmen. Ein typisches Beispiel für diese deduktive Methode ist die Bestimmung des Molekulargewichtes durch die Messung des osmotischen Druckes. Ferner kann man aber auch – und diesen Weg wird man stets dann einschlagen, wenn der zu beschreibende Vorgang sehr undurchsichtig ist – sehr viele Experimente anstellen und daraus eine Beziehung auf induktivem Wege gewinnen; die dabei auftretenden Konstanten sind dann solange empirischer Natur, bis mittels der ersten Methode, nämlich der Schaffung einer Theorie, das Versäumte nachgeholt ist und die empirischen Konstanten interpretiert werden. Dennoch aber haben sich in vielen Fällen gerade solche induktiv gewonnene, empirische Beziehungen als äußerst wertvoll erwiesen. Das Musterbeispiel dafür ist wohl das bekannte „Viskositätsgesetz" von Staudinger-Mark-Houwink, das bekanntlich die Viskositätszahl einer Lösung mit dem Molekulargewicht des gelösten Stoffes verbindet und dessen Theorie auch heute noch nicht eindeutig bekannt ist. Empirische Beziehungen sind gewissermaßen die Arbeitshypothesen des Experimentators und daher vielfacher Modifizierung und Erweiterung fähig.

Eine der undurchsichtigsten Erscheinungen ist das Fließverhalten von Kolloiden, das bekanntlich fast nie das gewöhnliche Verhalten entsprechend dem Newtonschen Gesetz zeigt und daher auch nur durch empirische Gleichungen beschrieben werden kann, wobei jeweils bestimmte Fließformen zusammengefaßt werden können; ein Überblick darüber wurde kürzlich gegeben (1). Im allgemeinen aber ist es nicht möglich, eine generell gültige Formel für das Fließverhalten anzugeben, so daß dieses von Fall zu Fall gesondert experimentell bestimmt werden muß. Dabei erhält man die „Fließkurve" des Systems, die das Fließverhalten im durchgemessenen Bereich empirisch beschreibt. Es besteht kein Zweifel, daß in der Fließkurve eine große Menge von Information steckt, die wir aber noch nicht auszuwerten verstehen. Wenn wir von einigen Versuchen Philippoffs (2) absehen, so wurde erst in den letzten Jahren begonnen, die experimentellen Fließkurven im Sinne einer molekularen Interpretation auszuwerten, wobei im wesentlichen drei Arbeitsgruppen sich diesem Problem zugewendet haben: Umstätter (3) hat den deduktiven Weg beschritten, seine Ansicht wurde von Edelmann (4) experimentell belegt, während Meskat (5) einerseits und der Verfasser (6) andererseits die induktive Methode benutzten. In jüngster Zeit sind aus der Schule Meskats auch wesentliche deduktive Arbeiten erschienen (7), die jedoch das aufgeworfene Problem noch nicht direkt tangieren.

Der Inhalt dieser Arbeit ist eine Darstellung derjenigen Gesetzmäßigkeiten, die auf Grund unserer eigenen Studien als gesichert gelten können. Entsprechend der Methode stehen dabei die experimentellen Befunde im Vordergrund, und die aufgestellten empirischen Beziehungen sind induktiv aus den Versuchsergebnissen gewonnen. Im letzten Teil soll dann untersucht werden, inwieweit unsere Gleichungen gewissen Theorien des viskosen Fließens entsprechen, wobei an diesen Theorien auch Kritik zu üben sein wird. Es entspricht unserer Überzeugung, daß eine theoretische Deutung der empirischen Konstanten unserer Gleichungen möglich, wenngleich nicht leicht ist; hätten wir aber diese, so könnten wir aus der Fließkurve auf absolutem Wege diejenigen Größen ermitteln, deren empirische Gewinnung wir in dieser Arbeit darlegen werden.

Die Ursache der Strukturviskosität

Man pflegt bei der Behandlung von hochpolymeren Lösungen zwischen verdünnten und konzentrierten Systemen zu unterscheiden, wobei bei den ersten die Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle ausgeschaltet sein sollen, während sie bei den zweiten eine wesentliche Rolle spielen. Moleküleigenschaften wird man daher vorzugsweise aus den verdünnten Lösungen ermitteln, und zwar mittels einer Extrapolation der Meßgröße auf die Konzentration null. Überdies ist die theoretische Behandlung der verdünnten Lösung sowohl thermodynamisch als auch statistisch recht weit gediehen (8), so daß verläßliche Aussagen in vielen Fällen möglich sind. Allerdings findet der Übergang von der verdünnten zur konzentrierten Lösung bei höherem Molekulargewicht schon bei recht geringen Konzentrationen statt; so konnten wir z. B. zeigen (9), daß bei Zellulosenitrat mit einem DP von etwa 2000 bereits eine Konzentration von 0,2 g/100 ml nicht mehr als verdünnt in dem Sinn betrachtet werden darf, daß Wechselwirkungen ausgeschlossen erscheinen. In der Technik hat man es dagegen stets mit sehr konzentrierten Lösungen zu tun, in denen Wechselwirkungen wahrscheinlich der bestimmende Effekt sind.

Die Berücksichtigung der Strukturviskosität bei den verdünnten Lösungen beschränkt sich hauptsächlich auf eine Korrektur der Größen, aus denen man die Moleküleigenschaften errechnet, für die endliche Strömungsgeschwindigkeit.

Das heißt, man wird z. B. die Grenzviskosität auf die Strömungsgeschwindigkeit null extrapolieren, bevor man aus ihr das Molekulargewicht errechnet; diese Korrektur kann bei gewöhnlichen Viskosimetern bei einem DP von etwa 2000 schon ungefähr 10% betragen (10). Auch die Konstante a in der Viskositäts-Konzentrationsgleichung wird durch Strukturviskosität beeinträchtigt (11), und da man aus ihr Aussagen über die Güte des Lösungsmittels, die Gestalt des Moleküls, die Verzweigung usw. gewinnen kann, ist auch hier eine Korrektur nötig. Auf einige eigene Arbeiten zum strukturviskosen Fließen der verdünnten Lösungen sei hier hingewiesen (9, 10, 11, 12, 13).

In dieser Arbeit aber wollen wir uns lediglich mit den konzentrierteren Lösungen beschäftigen. In diesen sind die Wechselwirkungseffekte so stark, daß es nicht möglich ist, ein einfaches rechnerisch leicht behandelbares Modell anzugeben; daher sind wir beim Versuch, aus diesen konzentrierteren Lösungen die Eigenschaften der Moleküle zu ermitteln, vorläufig auf die Empirie angewiesen.

Strukturviskosität nennen wir den Abfall der Viskosität mit steigender Strömungsgeschwindigkeit (die Erscheinung wird auch scherabhängige Viskosität, engl. shear dependence, genannt). Sie kommt durch die Wechselwirkung der hydrodynamischen Kräfte in der strömenden Lösung mit den gelösten Teilchen zustande. Wir können, schematisch, folgende Wirkungen unterscheiden:

1. Wirkung am Einzelteilchen:
   a) Das Einzelteilchen wird orientiert.
   b) Das Einzelteilchen wird deformiert.
2. Wirkung auf zwischenmolekulare Wechselwirkung:
   Die Wechselwirkung wird verändert.

Bei der Wirkung am Einzelteilchen wird es sich im Falle von anisotropen Partikeln um eine Orientierung im Strömungsfeld handeln, wodurch die Viskosität verringert wird. Ist das Teilchen nicht starr, so wird es außerdem deformiert, und zwar während jeder Rotation gedehnt und gestaucht. Wenn das Teilchen unendlich weich und nachgiebig wäre, so würden diese Vorgänge seinen Viskositätsbeitrag nicht verändern, da Deformationskraft und Deformation in Phase sind; praktisch ist jedoch das Teilchen nur durch eine Kraftleistung und innerhalb endlicher Zeiten deformierbar, da es eine sogenannte „innere Viskosität" (= Formviskosität) hat. Dies bewirkt, daß die Deformation eine Phasenverschiebung gegenüber der Deformationskraft aufweist, wodurch der Viskositätsbeitrag des Moleküls verändert wird, und zwar um so mehr, je steifer es ist. Wie ohne weiteres plausibel ist, werden diese beiden Vorgänge mit steigender Teilchengröße ebenfalls wachsen. Im zweiten Fall, dem der Wechselwirkungen, wollen wir zunächst den Ausdruck so weit fassen, daß wir darunter Erscheinungen von einer Überlappung der Kraftfelder über die Bildung von lockeren Verfilzungen (temporäre Haftpunkte) bis zur richtigen Aggregierung, also Strukturbildung verstehen. Dann können die Strömungskräfte z. B. den Wechselwirkungen entgegenwirken bzw. gebildete Strukturen zerreißen, wodurch ebenfalls eine Änderung der Viskosität, meist wohl einer Verminderung, zustande kommt. Offenbar haben wir es bei den hier interessierenden konzentrierten Lösungen fast immer mit einem starken Überwiegen des Wechsel-

wirkungsbeitrages zu tun, da dieser stark von der Konzentration abhängt; er sollte beim Übergang auf sehr kleine Konzentration verschwinden. Der Effekt der Einzelteilchen dagegen ist auch nach einer Extrapolation auf die Konzentration null noch vorhanden, daher ist auch die Grenzviskositätszahl von großen anisotropen Molekülen strukturviskos (14). Übrigens treten auch bei an sich recht verdünnten Lösungen noch Wechselwirkungseffekte auf, wie am Beispiel des Zellulosenitrates gezeigt wurde (10). Eine Methode, um die Effekte der Einzelteilchen und der Wechselwirkung für verdünnte Lösungen näherungsweise zu trennen, wurde kürzlich angegeben (12).

Die Darstellung der Fließkurve

1. Allgemeines

Das allgemeine Reibungsgesetz stellt eine Beziehung zwischen den beiden Tensoren der Spannung und der Verzerrungsgeschwindigkeit dar und muß daher geschrieben werden:

$$\tau_{ik} = f_{ik}(v_{ik}).$$

Nun wurden in der letzten Zeit verschiedene allgemeine Untersuchungen sowohl thermodynamischer (15) als auch formaler Art (16) darüber angestellt. Insbesondere führten Invarianzbetrachtungen von Giesekus (16) zu beachtlichen Resultaten, wie z. B., daß die allgemeine strukturviskose Flüssigkeit durch 12 Viskositätsfunktionen beschrieben wird, welche sich nur im Falle der Reinerschen Flüssigkeit, bei der der Spannungstensor nur von der Deformationsgeschwindigkeit, nicht aber von einer Rotationsgeschwindigkeit abhängt, auf 3 reduzieren, und zwar die Volumenviskosität, die Schubviskosität und die Querviskosität. Die letztere kann bisher nicht recht verstandene Phänomene, wie z. B. den Weißenberg-Effekt (17) oder den „ballooning effect" (18), erklären. Wenn man bedenkt, daß die meisten strukturviskosen Lösungen hochmolekularer Substanzen eine starke permanente Formanisotropie zeigen, so daß neben den 3 Reinerschen Viskositätsfunktionen auch die 9 Drehviskositätsfunktionen auftreten werden, so sieht man, daß die üblicherweise verwendete Behandlung der Viskosität nur als Näherung zu werten ist. Wir wollen uns bei unseren Untersuchungen allerdings ebenfalls dieser Näherung bedienen, d. h. wir betrachten nur die Spannungskomponente τ_{12}, die Schubspannung; und ebenso nur die Viskositätsfunktion der Schubviskosität.

Für unsere Messungen, die sämtlich im Überdruck-Kapillar-Viskosimeter durchgeführt wurden, messen wir zunächst die angelegte maximale Schubspannung τ sowie das mittlere Geschwindigkeitsgefälle D (nach Peterlin als reduziertes Durchflußvolumen bezeichnet), welche beiden Größen gegeben sind als:

$$\tau = \frac{Rp}{2l} \qquad R = \text{Radius der Kapillare}$$
$$p = \text{treibender Druck}$$
$$D = \frac{4Q}{\pi R^3} \qquad l = \text{Länge der Kapillare}$$
$$Q = \text{sekundliche Durchflußmengen.}$$

D hängt mit dem Geschwindigkeitsgefälle $q = dv/dR$ zusammen nach (19):

$$dv/dR = {}^3/_4 D + {}^1/_4 \tau \, dD/d\tau .$$

Man kann zeigen, daß D eigentlich das maximale Geschwindigkeitsgefälle am Kapillarenrand ist. Rein formell kann man in Analogie zum normalen Verhalten eine „scheinbare Viskosität" η' angeben als Quotient:

$$\eta' = \tau/D .$$

Meskat (20) hat darauf hingewiesen, daß man diese scheinbare Viskosität (engl. apparent viscosity) besser als „mittlere Viskosität" bezeichnen sollte, da sie ein Mittelwert aus allen über den Strömungsquerschnitt der Kapillare entsprechend dem Strömungsprofil auftretenden Viskositäten ist. Sie hängt mit der wahren Viskosität zusammen nach

$$\frac{1}{\eta} = \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{\eta'} + \frac{1}{4} \cdot \frac{dD}{d\tau} .$$

Da der Unterschied jedoch nicht allzu groß ist, können wir gegebenenfalls η' an Stelle von η betrachten (21).

Tragen wir D gegen τ in doppelt logarithmischer Darstellung auf, so erhalten wir die bekannten s-förmigen Fließkurven (2). Ihre Neigung $d \lg D/d \lg \tau$ wollen wir σ nennen. Das gerade Anfangsstück mit 45° Neigung entspricht der konstanten Newtonschen Anfangsviskosität η_0 und das ebenso unter 45° geneigte gerade Endstück der konstanten Endviskosität η_∞, das dazwischenliegende Kurvenstück bildet den strukturviskosen Bereich. Offenbar hat man das rheologische Verhalten einer Lösung nur dann ganz erfaßt, wenn man den Bereich von η_0 bis η_∞ vollständig beschreibt. Es kann hier bemerkt werden, daß es oft experimentell gar nicht leicht ist, bis zu η_∞ vorzudringen, wenn dieser Wert bei besonders hohen Schubspannungen liegt.

Natürlich bringt auch die D/τ-Darstellung einen gewissen Fehler mit sich, da man exakt nicht den Wert D, sondern dv/dR betrachten müßte, das mit D nach der Gleichung von Weißenberg zusammenhängt. Nun sieht man sofort ein, daß wegen

$$\frac{dv}{dR} = \frac{3}{4} D + \frac{1}{4} \tau \cdot \frac{dD}{d\tau} = \frac{3}{4} D + \frac{1}{4} D \cdot \sigma$$

stets dv/dR größer als D sein muß, und zwar um so mehr, je steiler die Fließkurve ist. Für die Steigung 1 (also bei η_0 und η_∞) werden dv/dR und D identisch. Doch spielt in unseren Untersuchungen die Verwendung von D an Stelle von dv/dR keine Rolle, da der Unterschied in unsere empirischen Konstanten eingeht. Wohl aber dürfte man diese Differenz nicht mehr vernachlässigen, sobald man aus der Fließkurve auf absolutem Wege, also

ohne empirische Eichung, irgendwelche Aussagen machen wollte.

Die Fließkurve, deren wir uns in dieser Arbeit stets bedienen wollen, entspricht also der Gleichung:

$$\log D = \sigma(\tau) \cdot \log \tau ,$$

wobei die Steigung σ, die man nach Umstätter auch „Schlüpfrigkeit" nennt, selbst eine Funktion von τ ist. Sie hat ihren maximalen Wert im Wendepunkt der Fließkurve. Der Wendepunkt ist ein ausgezeichneter Punkt, und wir bezeichnen seine Koordinaten nach einem Vorschlag von Umstätter mit $\hat{D}$ und $\hat{\tau}$. Das Gesetz, das der Fließkurve zugrunde liegt, nennen wir das Reibungsgesetz der Flüssigkeit. Es wurden dafür im Laufe der Zeit verschiedene Formeln vorgeschlagen, die alle in mehr oder weniger großen Gebieten Gültigkeit haben; ein universelles Fließgesetz ist noch nicht gefunden. Eine diesbezügliche Übersicht wurde vor kurzem gegeben (1).

Überdies ist zu beachten, daß sich in der Fließkurve 3 Effekte überlagern. Zunächst würde auch ein einzelnes Teilchen, strukturviskosimetrischen Messungen unterworfen, eine Fließkurve ergeben, d. h. die Reaktion des isolierten Einzelteilchens ergibt ebenfalls schon einen komplizierten Zusammenhang mit den Strömungskräften. Dies ist übrigens ein Problem ersten Ranges, nämlich die Fließkurve des einheitlichen Stoffes. Wäre ihr Verlauf uns genau bekannt, so könnte man aus den auftretenden Abweichungen wahrscheinlich viele nützliche Schlüsse ziehen, z. B. die Polydispersität wäre daraus zu ermitteln. Zum zweiten ist die Gestalt des Fadenmoleküls keine konstante Größe, sondern gehorcht einer Statistik; diese Statistik wird die Fließkurve des Einzelteilchens verschmieren. Drittens haben wir es bekanntlich bei Makromolekülen nie mit einheitlichen Stoffen zu tun, sondern immer mit polydispersen Gemischen; diese Uneinheitlichkeit wird nun die dritte modifizierende Größe sein. Wir sehen uns also der Tatsache gegenüber, daß die Fließkurve, die wir messen, eine Überlagerung der 3 Kurven ist, die a) den Einzelteilchen, b) der Statistik des Teilchens und c) der Polydispersität entsprechen. Da wir keinen der 3 Einflüsse kennen, ist es ziemlich schwierig, sie zu eliminieren.

Da die Fließkurve uns nur empirisch bekannt ist, zielten die bereits erwähnten Versuche, sie formelmäßig zu erfassen, zunächst darauf hin, sie als eine Gerade darzustellen. Die wichtigsten dieser Näherungen sollen nun kurz besprochen werden.

2. *Die Meskatsche Näherung*

Wenn man den Logarithmus der mittleren Viskosität η' gegen τ aufträgt, so erhält man Gerade, wie in vielen Fällen gefunden wurde (5, 22, 23, 24). Außerdem ist, wie wir an Viskose zeigen konnten (1), die Proportionalitätskonstante zwischen $\log \eta'$ und τ der absoluten Temperatur T verkehrt proportional, so daß wir schreiben können:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{-B\tau/T} .$$

Diese Näherung scheint vor allem bei konzentrierten Lösungen und bei höheren Schubspannungen erfüllt zu sein. Wir haben sie in größtem Ausmaß bei der Untersuchung von Viskosen verwendet, indem wir die Konstante B als Maß für die Strukturviskosität nahmen und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Variablen wie Konzentration, DP, NaOH-Konzentration, Lösungszustand usw. untersuchten (23). Meskat hat bei seinen Arbeiten an Zellulose-Cuoxam-Lösungen diese Konstante als Maß für die Polydispersität genommen (5, 22). Doch stecken in B noch recht viele Einflüsse drinnen, so daß es zwar zur Betriebskontrolle eine geeignete Größe ist (25), für theoretische Untersuchungen jedoch zu vieldeutig. Überhaupt scheint es unmöglich zu sein, eine Fließkurve durch Angabe einer einzigen Größe zu charakterisieren.

Bemerkenswerterweise ist diese Näherung auch bei Schmelzen (z. B. geschmolzenem Polystyrol) (26) erfüllt, was eine Stütze für die von uns vorgebrachte Annahme ist, daß diese Näherung immer dann zutrifft, wenn hauptsächlich entropische Mechanismen für die Strukturviskosität verantwortlich sind (Gestaltsänderungen in konzentrierten Lösungen). Tatsächlich haben wir kürzlich, diesen Ideen folgend, die Meskatsche Näherung thermodynamisch ableiten können (1). Wie später noch gezeigt werden soll, ergibt sie sich auch aus der Platzwechseltheorie als Näherung für Schubspannungen, die groß im Vergleich zur Wärmeenergie der Fließeinheiten sind.

3. *Die Umstättersche Näherung*

Umstätter (3, 4) hat gezeigt, daß man durch Auftragen des Ausdruckes $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$ gegen $\ln D$ im Summenwahrscheinlichkeitspapier Gerade über mehrere Zehnerpotenzen bekommt. Es wird also die Näherungsgleichung angenommen:

$$\ln D = A \cdot e^{-k\left(\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}\right)^2} .$$

Nach unseren eigenen Erfahrungen muß man dafür allerdings η_0 oder η_∞ nach der Art von Anpassungskonstanten variieren (13), was natürlich deren physikalische Signifikanz beeinträchtigt. Wie später gezeigt wird, leitet Umstätter seine Gleichung theoretisch ab. Unserer Ansicht nach ist der besondere Vorteil dieser Näherung der, daß durch die Verwendung des Ausdruckes $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$ der Einfluß von Konzentration und DP auf die Neigung der erhaltenen Geraden (auf das k, das nichts anderes ist als die Streuung der zugrunde gelegten Gaußschen Summenkurve) eliminiert ist, weshalb auch die Meßpunkte aller Konzentrationen auf eine Linie fallen. Daher kann man tatsächlich auch k weitere Informationen, wie z. B. die Polydispersität, entnehmen.

Experimentelles

Alle Messungen wurden im Umstätter-Strukturviskosimeter (27) ausgeführt, an dem einige Verbesserungen und Modifikationen angebracht worden waren, wie bereits beschrieben (1). Um die Wendepunkte unserer Lösungen in allen Fällen zu erreichen, mußten meist Drucke bis zu 90 atü angewendet werden. Es ergab sich natürlich die Frage, ob bei diesen hohen Drucken nicht schon Erwärmungseffekte usw. die Resultate fälschten, bzw. überhaupt die Frage nach dem Einfluß von Anlaufvorgängen, der kinetischen Energie-Korrektur und ähnlichen Fehlerquellen. Im allgemeinen können wir mit folgenden Fehlerquellen rechnen:

1. *Die Hagenbach-Korrektur* (28) (kinetische Energie-Korrektur)

Sie ist bekanntlich gegeben als:

$$\frac{m\varrho Q}{8\pi l}$$

wobei $m \sim 1{,}2$
Q = sek. Durchflußmenge
l = Länge der Kapillare
ϱ = Dichte der Flüssigkeit.

Wie man sieht, hängt sie vom Außendruck nur über Q ab, direkt aber von der Länge der Kapillare. Wir fanden (durch Messungen mit Eichflüssigkeiten), daß sie im allgemeinen bei den üblichen Ausflußzeiten bei 100 mm langen Kapillaren vernachlässigbar war.

2. *Die Erwärmung durch Reibung* (29)

Dieser Fehler ist gerade bei den Hochdruckviskosimetern zu berücksichtigen, die Erwärmung erzeugt einen Viskositätsabfall.

Das sich ausbildende Temperaturgefälle ist:

$$dT/dy = \frac{dQ/dT \cdot p}{\lambda \cdot W_e}$$

W_e: Wärmeäquivalent $= 4{,}186 \cdot 10^7$ erg/cal
dQ/dt: Durchfluß
p: Druck in Dyn/cm²
λ: Wärmeleitfähigkeit

Wie eine kurze Überschlagsrechnung zeigt, ist bei $dQ/dt = 0{,}02$ ml/sec und $\lambda = 0{,}003$ cal/grad min der höchsterlaubte Druck $3 \cdot 10^2$ dyn/cm² (d. i. 3 atü), damit dT/dy unter 0,05° C bleibt (dies würde einen Fehler unter 0,2% in η ergeben). Bei Strukturviskositätsmessungen wird man einen Fehler von 2% zulassen dürfen, daher ergibt sich ein Maximaldruck von 30 atü. Wir haben bis zu dreifache Drücke angewendet, müssen also hier bei den hohen Drucken mit einem entsprechend höheren Fehler rechnen.

3. *Turbulenz* (29)

Solange die Reynoldsche Zahl $Re = v \cdot r/\mu < 1160$, tritt keine Turbulenz auf. Diese Bedingung ist leicht zu erfüllen, da für $dQ/dt = 0{,}01$ ml/sec und $\mu = 0{,}01$ Stokes der minimale Radius gleich $2{,}74 \cdot 10^{-4}$ cm ist $\left(\text{nach } r_{\min} = \frac{dQ/dt}{Re \cdot \pi \cdot \mu}\right)$.

4. *Relaxationskorrektur* (30)

Diese wird besonders bei langen Relaxationszeiten und kurzen Verweilzeiten ins Gewicht fallen. Sie ist gegeben als:

$$\frac{\delta \cdot v_m}{3 \cdot 1} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\delta}{t_m},$$

wobei $t_m = 1/v_m$ = mittlere Verweilzeit in der Kapillare.

δ hier: Relax. Zeit.

Wir fanden, daß bei den 100 mm langen Kapillaren diese Korrektur nicht wesentlich ist, bei den 10 mm langen jedoch möglicherweise schon; es ergibt sich hier ein Weg, mittlere Relaxationszeiten zu errechnen. Doch wurde diese Möglichkeit nicht weiter verfolgt.

Wir haben bei unseren Untersuchungen davon abgesehen, diese Korrekturen einzeln zu ermitteln und rechnerisch zu berücksichtigen. Vielmehr folgten wir hier einem Vorschlag von Philippoff (2) und führten zunächst Eichmessungen mit Normalflüssigkeiten durch.

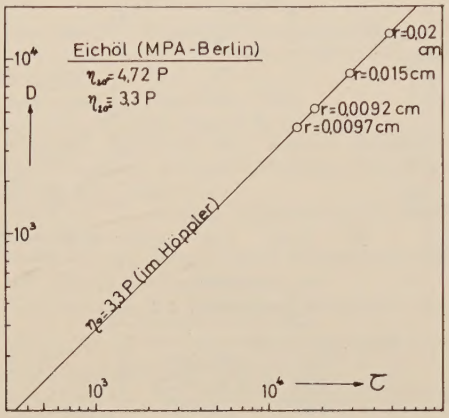


Abb. 1. Fließkurve eines Eichöles, aufgenommen mit verschiedenen Kapillaren

Aus der Übereinstimmung mit deren bekannter Viskosität schlossen wir darauf, daß die kinetische Energie vernachlässigbar klein sei. Gewisse Abweichungen bei höheren Drucken, die gewiß Erwärmungseffekten zuzuschreiben waren, berücksichtigten wir durch empirische Faktoren, die so gewählt wurden, daß sich die Viskosität der Normalflüssigkeit ergab. Dann führten wir ebenso mit diesen Normalflüssigkeiten Messungen mit Kapillaren verschiedener Länge und Durchmesser durch. Mit den 100 mm langen Kapillaren lagen stets alle Punkte auf derselben Geraden (Abb. 1), woraus wir schlossen, daß hier die Relaxationskorrektur unwesentlich sei und ebenso die Hagenbach- und die Erwärmungskorrektur. Im Gegensatz dazu zeigte sich mit den 10 mm Kapillaren keine Übereinstimmung. Auf welchen Effekt dies zurückzuführen ist (Anlaufvorgänge oder Relaxation), wurde nicht untersucht. Abb. 2 zeigt Messungen an Viskose, die deutlich erweisen, daß mit der 100 mm Kapillare alle Messungen übereinstimmen, mit der 10 mm Kapillare jedoch auf keinen Fall (23). Wir haben daher für alle Messungen stets nur 100 mm lange Kapillaren verwendet. Als Druckgas verwendeten wir Stickstoff. Die Wärmekonstanz wurde mit einem Höppler-Thermostaten aufrechterhalten und direkt im Heizmantel des Strukturviskosimeters kontrolliert. Meßtemperatur war, wenn nicht anders angegeben, stets 25° C. Die erreichbare Genauigkeit betrug etwa 2—3%.

Die Nullviskosität wurde im Hoeppler-Fallkugelviskosimeter ermittelt. In Fällen, wo auch bei kleinsten Schubspannungen noch deutliche Effekte zu erwarten waren (bei sehr hohen Molekulargewichten), wurden Messungen im Schurz-Immergut-Mehrkugelviskosimeter durchgeführt (31). Manchmal stellte es sich heraus, daß trotz Verwendung dieser drei Instrumente noch ein gewisser Bereich der Fließkurve mangelhaft überstrichen wurde; in solchen Fällen arbeiteten wir dann mit einem Freiflußviskosimeter, das sehr variabel konstruiert war und erlaubte, innerhalb niedriger Schubspannungswerte jede Schubspannung zu realisieren.

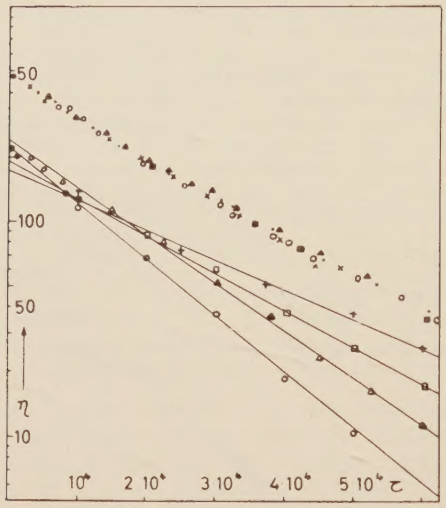


Abb. 2. log η als Funktion der maximalen Schubspannung τ für verschiedene Kapillaren (Viskoselösung)

Dieses Freiflußviskosimeter ist im wesentlichen das von Umstätter angegebene Instrument (32). Es besteht aus einem Glasrohr, das am oberen Ende ein Ausflußgefäß wie bei einem normalen Viskosimeter hat und am unteren eine Kapillare (Abb. 3). Wir bauten drei solcher Instrumente mit je 10 cm langen Kapillaren und 0,05, 0,1 und 0,2 Durchmesser. Das mittlere Stück des Glasrohres, *a*, ist mit zwei Schlauchstücken eingefügt und kann daher ausgewechselt werden. Durch Variation der Länge des Stückes *a* kann man die treibende Höhe verändern und kann auf diese Weise, in Verbindung mit den verschiedenen Kapillaren, sehr viele Schubspannungswerte einstellen. Das Ganze ist in einen Temperierzylinder eingebaut. Setzt man ein zu langes Zwischenstück *a* ein, so kann der oberste Teil des Viskosimeters aus dem Zylinder herausragen. Dies bringt jedoch keine allzu großen Fehler, wenn man bei Raumtemperatur arbeitet und nicht zu lange Ausflußzeiten hat. Zur Messung saugt man die in einem Thermostaten vortemperierte Lösung aus einem Becherglas hoch und läßt sie auch wieder in ein Becherglas ausfließen; sonst erfolgt die Messung wie im Ubbelohde-Instrument und braucht hier nicht näher beschrieben zu werden. Die Bestimmung der Dimensionen erfolgt durch Auswägen mit Quecksilber, die Ermittlung der Hagenbach-Korrektur durch eine Eichflüssigkeit.

Ein weiterer Vorteil der kombinierten Verwendung von mehreren Instrumenten (in unseren Experimenten stets mindestens drei) ist die dadurch erreichte gegenseitige Kontrolle. Es fällt schon bei ein und demselben Instrument auf, wenn ein Punkt herausfällt, da dann der Verlauf der Fließkurve gestört wird. Mißt man aber noch dazu mit mehreren verschiedenen Instrumenten, so ist das klaglose Aneinanderstoßen bzw. Überlappen der einzelnen Kurvenstücke eine gute Stütze für die Verläßlichkeit der Messung.

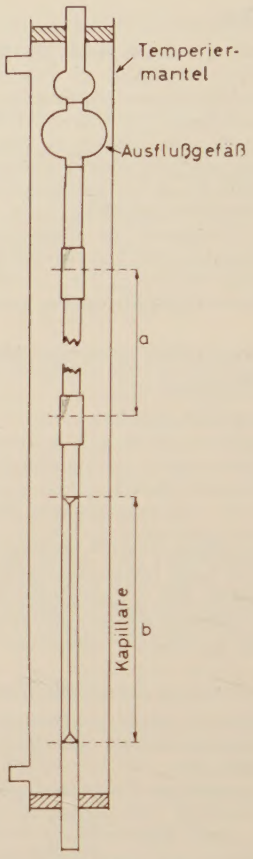


Abb. 3. Das Freiflußviskosimeter

Substanzen

1. Viskose

Die Viskosen wurden von uns selbst hergestellt, und zwar nach dem Verfahren von Jayme-Wellm (33). Auf diese Weise erhält man Viskosen der Zusammensetzung 4% Zellulose, 16% NaOH (4/16). Durch Verdünnen 1:2 mit Wasser erhielten wir daraus 2/8-Viskosen, die sich als sehr geeignet für unsere Messungen erwiesen. Die Dispergierung scheint molekular zu sein (zumindest zeigte sich keine Abhängigkeit der Teilchengröße vom Zellulosegehalt), und die Viskosen waren sehr homogen und klar.

2. Zellulosenitrate

Wir nitrierten geeignete Zellulosen mittels HNO_3/H_3PO_4/P_2O_5 nach bekannter Methode (34). Nach der üblichen Stabilisierung und Trocknung wurden sie gelöst und vor der Messung etwa 2 Wochen aufbewahrt. Dabei trat außer dem bekannten raschen anfänglichen Abfall der Viskosität kein weiterer Abbau auf, selbst über eine Zeitdauer von 3 Monaten blieb die Nullviskosität bis auf wenige Prozente konstant. Dazu war allerdings eine exakte Einhaltung der Herstellungsbedingungen notwendig; schlecht nitrierte Produkte sanken innerhalb von einigen Wochen auf bis zu 1/50 der Ausgangsviskosität ab, was auf starken Abbau hinweist (35).

3. *Carboxymethylzellulose*

Diese wurde uns von der Zellulosefabrik Hinterberg zur Verfügung gestellt und in 6% NaOH gelöst (36). Zwecks Abscheidung von Gelkörpern wurde zentrifugiert (37).

Zusammenfassung

Es wird ein kurzer Überblick über den gegenwärtigen Stand der Kenntnis über die nicht-Newtonsche Viskosität gegeben. Hierauf werden die Ursachen der Strukturviskosität diskutiert, sowie ihre Messung und Darstellung. Die Fließkurve wird besprochen, Näherungsformeln für diese erörtert und auf ihre Messung und die dabei möglichen Fehler eingegangen.

Die Diskussion, insbes. der eigenen Ergebnisse wird in Teil II gebracht.

Schrifttum

1) Schurz, J., Kolloid-Z. **148**, 76 (1956).
2) Philippoff, W., Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942).
3) Umstätter, H., Strukturmechanik (Dresden u. Leipzig 1948). – Umstätter, H. und R. Schwaben, Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952).
4) Edelmann, K., Faserforschg. Textiltechn. **10**, 412 (1952); **5**, 325 (1954); **5**, 139 (1954); **5**, 59 (1954); **9**, 341 (1952); Kautschuk und Gummi **5**, WT 120 (1952); **6**, WT 51 (1953).
5) Meskat, W., Chem. Ing. Techn. **24**, 333 (1952); Dechema Monographie **25**, 9 (1955).
6) Schurz, J., Kolloid-Z. **147**, 57 (1956).
7) Giesekus, H., Kolloid-Z. **147**, 29 (1956). – Pawlowski, J., Kolloid-Z. **138**, 6 (1954); **138**, 20 (1954); **131**, 11 (1953).
8) Vgl. Stuart, H., Physik der Hochpolymeren, Bd. II, Das Makromolekül in Lösungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953).
9) Schurz, J., Makromol. Chem. **10**, 194 (1953).
10) Schurz, J., Makromol. Chem. **12**, 127 (1954).
11) Schurz, J., J. Polym. Sci. **10**, 123 (1953).
12) Schurz, J., Monatsh. Chem. **86**, 454 (1955).
13) Schurz, J., Öst. Chem. Ztg. **55**, 301 (1954).
14) Für eine eingehendere Diskussion vgl. A. Peterlin, Z. Naturforschg. **10**a, 412 (1955); Makromol. Chem. **18/19**, 254 (1956). – Peterlin, A. und M. Copic, J. Appl. Phys. **27**, 434 (1956).
15) Pawlowski, J., Kolloid-Z. **131**, 11 (1953).
16) Giesekus, H., Kolloid-Z. **147**, 29 (1956); Vortrag Rheologentagung Oktober 1956 in Berlin.
17) Schreck, C. und R. Wille, Kolloid-Z. **126**, 98 (1952).
18) Spencer, R. S. und R. E. Dillon, J. Colloid Sci. **3**, 163 (1948); **4**, 241 (1949).
19) Herzog, R. O. und K. Weissenberg, Kolloid-Z. **46**, 277 (1928). – Philippoff, W., Kolloid-Z. **75**, 142 (1936).
20) Meskat, W., Dechema Monographie **25**, 9 (1955).
21) Peterlin, A. und R. Signer, Helv. Chim. Acta **36**, 1575 (1953).
22) Linsert, F., Diss. Köln 1950.
23) Schurz, J., Das Papier **9**, 45 (1955).
24) Treiber, E. und O. Fex, Svensk. Papperst. **58**, 67 (1955). – Treiber, E. und J. Rehnström, Svensk. Papperst. **58**, 471 (1955).
25) Meskat, W., Vortrag Zellcheming. 22.–25. Juni 1953 Baden-Baden.
26) Spencer, R. S. und R. E. Dillon, J. Colloid Sci. **3**, 163 (1948); **4**, 241 (1949).
27) Umstätter, H., Dechema Monographie **14**, 70 (1949).
28) Hagenbach, E., Ann. Phys. **109**, 385 (1860). – Schurz, J., Kolloid-Z. **137**, 103 (1954).
29) Umstätter, H., Strukturmechanik (Dresden und Leipzig 1948).
30) Fromm, H., Kolloid-Z. **126**, 72 (1952).
31) Schurz, J. und E. H. Immergut, J. Polymer. Sci. **9**, 279 (1952).
32) Umstätter, H. und R. Schwaben, Einführung in die Viskosimetrie und Rheometrie (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952).
33) Jayme, G. und I. Wellm, Kolloid-Z. **107**, 163 (1944); **108**, 21 (1944). – Jayme, G. und F. Finck, Mell. Textilber. **26/27**, 155 (1945/46). – Bartunek, R., Cell. Chem. **22**, 56 (1944).
34) Schulz, G. V. und M. Marx, Makromol. Chem. **14**, 52 (1954).
35) Streitzig, H., Diss. Univ. (Graz 1956).
36) Schurz, J., H. Streitzig und E. Wurz, Mh. Chem. **87**, 520 (1956).
37) Wurz, E., Öst. Chem. Ztg. **55**, 215 (1954).

Aus dem Waschwissenschaftlichen Laboratorium der Firma Henkel & Cie., Düsseldorf

Über die energetische Wechselwirkung zwischen Textilfasern und Pigmentschmutz beim Waschprozeß (I)

Von H. Lange

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 6. April 1957)

I. Einleitung

In neuerer Zeit ist vielfach der Einfluß der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Faser und Schmutz auf den Waschprozeß diskutiert worden. U. a. haben Kling und Lange (6) den Einfluß von Waschmitteln und Waschhilfsmitteln aller Klassen auf den elektrischen Ladungszustand von Schmutzpigmenten untersucht und aus den Ergebnissen geschlossen, daß anionaktive Waschmittel sowie viele Waschhilfsmittel eine erhöhte elektrostatische Abstoßung zwischen Faser und Schmutz hervorrufen, die zur Waschwirkung beiträgt. Diese Anschauung wurde noch dadurch unterstützt, daß nach Untersuchungen von v. Stackelberg, Kling, Benzel und Wilke (9) der Ladungszustand bei den gebräuchlichen Textilfasern durch die

gleichen Mittel in demselben Sinne beeinflußt wird wie bei den Schmutzpigmenten.

In der erwähnten Arbeit von Kling und Lange (6) wurde jedoch bereits ausgeführt, daß die elektrostatische Abstoßung nicht die einzige Wechselwirkung zwischen Faser und Schmutzpigment sei. Die nächste Aufgabe war daher sinngemäß, die elektrostatische Abstoßung in ihrem Zusammenspiel mit den anderen Wechselwirkungsenergien zwischen Faser und Schmutz theoretisch zu untersuchen. Mit dieser Frage befaßt sich die vorliegende Arbeit. Die Betrachtung beschränkt sich auf reine Pigmentanschmutzungen, da für die Ablösung von öligem Schmutz anders geartete Vorgänge, wie z. B. Umnetzung, maßgebend sind, so daß hier auch eine andere Betrachtungsweise für die Energieverhältnisse notwendig ist (s. z. B. Kling und Lange (7)].

II. Berechnungen über die energetische Wechselwirkung zwischen Faser und Schmutz

Im Hinblick auf die energetische Wechselwirkung zwischen Faser und Pigment sind neben der elektrostatischen Abstoßung die v. d. Waals-Londonsche Anziehung und die Bornsche Abstoßung zu betrachten.

Die elektrostatische Abstoßung zweier geladener Teilchen in einer Elektrolytlösung ist auf die gegenseitige Durchdringung der äußeren diffusen Anteile ihrer elektrischen Doppelschichten zurückzuführen. Die Größe der Abstoßungsenergie hängt bei gegebenem Abstand außer von dem Grenzflächenpotential ψ_0 noch von der Form und Größe der Teilchen sowie von der Konzentration und Wertigkeit der in der Lösung vorhandenen Ionen ab.

Das Anhaften der Pigmentteilchen an der Faseroberfläche ist im allgemeinen auf v. d. Waals-Londonsche Attraktion zurückzuführen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß auch die umgebende Flüssigkeit Attraktionskräfte auf Pigment und Faser ausübt, die den zwischen diesen beiden Körpern vorhandenen Kräften entgegenwirken. Wie Hamaker (5) gezeigt hat, resultiert jedoch, von Ausnahmefällen abgesehen, trotzdem eine Anziehung zwischen den eingetauchten Teilchen.

Die Bornsche Abstoßung, welche eine wesentlich kürzere Reichweite hat als die anderen Wechselwirkungsenergien, soll bei den folgenden Berechnungen nicht quantitativ eingesetzt, sondern nur bei der späteren Diskussion qualitativ berücksichtigt werden.

Das hier angedeutete Problem hat eine weitgehende Ähnlichkeit mit der Theorie der Stabilität hydrophober Sole, die von Derjagin und Landau (3) sowie von Verwey und Overbeek (11) auf der Grundlage der Wechselwirkung der elektrischen Doppelschichten und der v. d. Waals-Londonschen Anziehung ausgearbeitet worden ist. Die folgenden Berechnungen lehnen sich eng an die von Verwey und Overbeek gegebenen Ableitungen an. Während diese jedoch – bedingt durch den Umstand, daß sie sich auf kolloide Lösungen beziehen – nur die Wechselwirkung zwischen zwei plattenförmigen und die zwischen zwei kugelförmigen Partikeln betrachten, soll hier die Theorie auf das System Platte-Kugel erweitert werden. Dieses System kann in einem gewissen Umfang als Modell für ein an einer Faser haftendes Schmutzteilchen angesehen werden. Aus elektronenmikroskopischen Bildern von Anschmutzungen auf Baumwolle und Wolle von Kling und Mahl (8) geht nämlich hervor, daß Schmutzpigmente, wie z. B. Ruß oder Eisenoxyd, annähernd kugelförmig oder doch wenigstens isometrisch sind, und daß die Faseroberfläche in Größenbereichen, die der Ausdehnung der Schmutzteilchen entsprechen, als annähernd eben angesehen werden kann.

In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung behandelt Durham (4) ebenfalls, ausgehend von der Verwey-Overbeekschen Theorie, die Bedeutung der oben genannten Arten von energetischen Wechselwirkungen zwischen Faser und Pigment beim Waschprozeß. Durham beschränkt sich jedoch darauf, die Wechselwirkung zwischen Kugeln und die zwischen ebenen Oberflächen in Rechnung zu setzen. Auf weitere Unterschiede zwischen der Betrachtungsweise von Durham und der hier wiedergegebenen wird später noch eingegangen werden.

Eine vereinfachende Annahme der Berechnungen besteht darin, daß die Grenzflächenladung nicht als aus einzelnen geladenen Zentren, nämlich den adsorbierten Ionen, bestehend angesehen wird, sondern als homogen über die Grenzfläche verteilt.

Das Gouy-Chapmansche Modell der Doppelschicht wird im folgenden als gültig angesehen. Unter dem Grenzflächenpotential ψ_0 wird der Potentialabfall im diffusen Teil der Doppelschicht verstanden. Ferner wird angenommen, daß bei einer Änderung des Abstandes zwischen Faser und Pigment nicht die Grenzflächenladungsdichte, sondern ψ_0 konstant bleibt (s. hierzu Verwey und Overbeek, l. c. S. 61). Zum Abschluß

wird jedoch auch die Erweiterung der Doppelschichttheorie durch Stern (10) besprochen werden, wobei die Annahme eines konstanten ψ_0 nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Eine weitere Voraussetzung der folgenden Ableitungen ist die, daß ψ_0 in einer Waschflotte an der Faser und am Schmutz gleich groß ist. Diese Voraussetzung ist allerdings nicht immer mit hinreichender Annäherung erfüllt. Welche Auswirkungen dies hat, wird ebenfalls noch diskutiert werden.

Es soll zunächst kurz auf die Wechselwirkung zwischen zwei parallelen in eine Elektrolytlösung eintauchenden Platten eingegangen werden. Dieses Modell spielt für die Waschtheorie eine gewisse Rolle, soweit Schmutzpigmente vorliegen, die sich mit ebenen Flächen, z. B. Kristallflächen, der Faseroberfläche nähern oder an ihr anhaften. Für die durch die elektrischen Doppelschichten bedingte Wechselwirkungsenergie führen die Berechnungen von Verwey und Overbeek (11) unter der Voraussetzung, daß Ionen von nur einer Wertigkeit ν vorhanden sind (symmetrische Elektrolyte), zu einer Funktion von der allgemeinen Form

$$\frac{\nu^2}{\varkappa} \cdot V_R = f(u, z). \qquad [1]$$

V_R ist das Abstoßungspotential; es ist gleich der durch die Wechselwirkung der beiderseitigen Doppelschichten bedingten Arbeit, die notwendig ist, um zwei Platten aus unendlicher Entfernung bis auf den Abstand $x = 2\,d$ zu nähern, bezogen auf 1 cm² Plattenoberfläche. $\varkappa$ ist gegeben durch

$$\varkappa = \sqrt{\frac{8\,\pi n}{\varepsilon\, k\, T}}\, \nu e\,.$$

Hierin ist n die Elektrolytkonzentration, ausgedrückt durch die Zahl der Ionen eines Vorzeichens pro cm³. ε ist die Dielektrizitätskonstante, e die Ladung eines Elektrons. u und z sind definiert durch

$$u = \frac{\nu e\, \psi_d}{k T}\,; \qquad z = \frac{\nu e\, \psi_0}{k T}.$$

Die Bedeutung von ψ_d ist aus Abb. 1 ersichtlich, wo zwei mit dem Abstand $x = 2d$ in eine Elektrolytlösung eintauchende Platten A und B schematisch dargestellt sind. Kurve a gibt den Abfall des elektrischen Potentials bei Abwesenheit von B an, während Kurve b den durch die Wechselwirkung zwischen den beiderseitigen Doppelschichten resultierenden Verlauf zeigt.

Bei gegebenem z läßt sich u als Funktion von $\varkappa d$ angeben. Damit ist auch die Funktion

$$\frac{\nu^2}{\varkappa} \cdot V_R = g(\varkappa d)_z$$

bekannt. Zahlenwerte sind in einer Tabelle von Verwey und Overbeek (11) für 25 °C zusammengestellt.

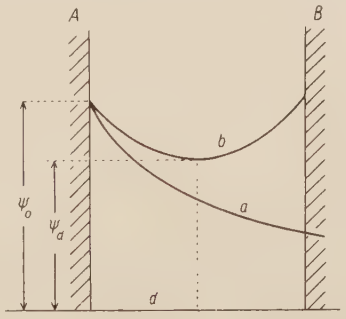


Abb. 1. Schema des Potentialverlaufs in einer Elektrolytlösung an einer einzigen Platte (Kurve a) und zwischen zwei parallelen Platten (Kurve b)

Für die Berechnung der v. d. Waals-Londonschen Anziehung genügt eine Näherungsformel für $d \ll D$ (D = Dicke der Platten), da bei Abständen, die mit den Dimensionen der Fasern oder der Schmutzteilchen vergleichbar sind, die Wechselwirkung keine wesentliche Rolle mehr spielt. Nach Verwey und Overbeek (11) gilt für das Anziehungspotential bei $d \ll D$ pro cm²

$$V_A = -\frac{A}{48\,\pi\, d^2} = -\frac{A}{12\,\pi\, x^2}\,. \qquad [2]$$

A ist eine Konstante, die sich ihrerseits aus bestimmten Konstanten für die beteiligten Stoffe zusammensetzt, für die aber keine genauen Werte bekannt sind. Mit einiger Annäherung kann man jedoch in den meisten praktischen Fällen $A = 10^{-12}$ erg setzen.

Die Summe $V = V_R + V_A$ gibt die gesamte Arbeit pro cm² an, die zur Annäherung zweier paralleler Platten aus unendlicher Entfernung bis auf den Abstand x aufzuwenden ist. In Abb. 2 sind Kurven für V_R, V_A und V als Funktion des Abstandes x zusammengestellt, und zwar für eine Reihe von Werten von z. Für das Grenzflächenpotential ψ_0 ergibt sich aus der oben angegebenen Definition von z die Beziehung $\psi_0 = 25{,}6 \cdot z/\nu$ mV. Die Kurven gelten für $A = 10^{-12}$ erg, für eine Elektrolytkonzentration von 10^{-2} Mol/l und für 1-wertige Ionen. Die Kurven für V zeigen von $z = 2$ an ein Maximum, dessen Höhe erst bei $z = 5$ einen Wert von 1 erg/cm² überschreitet.

Bei dem Abstand x, bei dem das Maximum liegt, kompensieren sich die elektrische Abstoßungskraft und die v. d. Waals-Londonsche Anziehungskraft. Bei größeren Abständen überwiegt die Abstoßung, bei kleineren die Anziehung. Bei unbeschränkter Gül-

tigkeit von Gl. [2] bis $x = 0$ müßten alle Kurven asymptotisch zum negativen Ast der Ordinatenachse verlaufen. Das hat aber keine reale Bedeutung, da in Abständen von der jedoch zu. Die Maxima der V, x-Kurven rücken immer mehr zu kleinen Abständen.

Die Bedeutung dieser Kurven für die Theorie des Waschens wird später (II) dis-

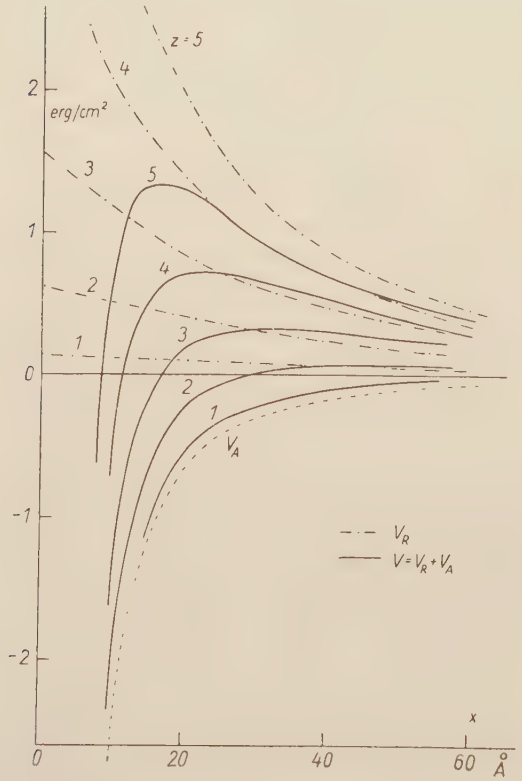


Abb. 2. Abstoßungspotential V_R der elektrischen Doppelschichten, v. d. Waals-Londonsches Anziehungspotential V_A und die Resultierende $V = V_R + V_A$ für zwei parallele Platten bei einer Elektrolytkonzentration $c = 10^{-2}$ Mol/l, für einwertige Ionen und für verschiedene Potentiale z als Funktion des Abstandes x

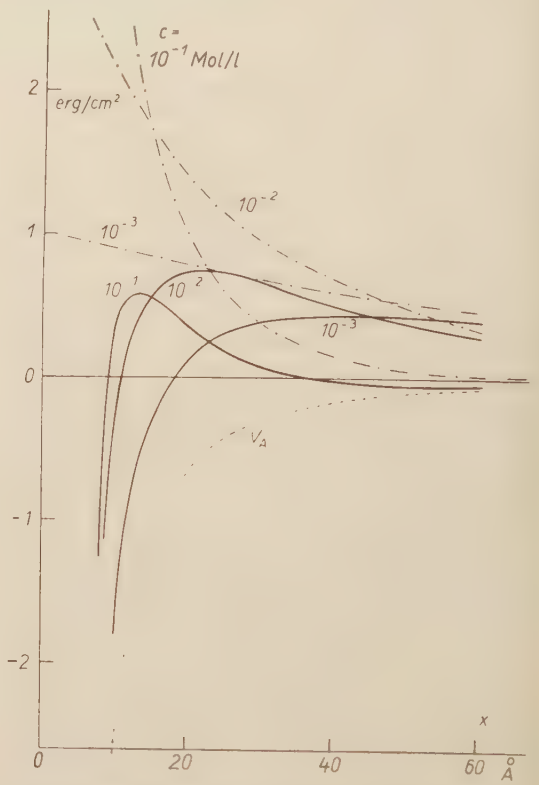


Abb. 3. Potentialkurven für zwei parallele Platten bei $z = 4$ und verschiedenen Elektrolytkonzentrationen c

Größenordnung atomarer Dimensionen die mit zunehmender Annäherung sehr stark anwachsende Bornsche Abstoßung hinzukommt. Diese bewirkt, daß in einem bestimmten Abstand $x = \delta$ ein Potentialminimum liegt. Wegen des sehr steilen Abfalls der Bornschen Kräfte mit zunehmender Entfernung können wir näherungsweise annehmen, daß δ von dem Verlauf der V_R, x-Kurve praktisch unabhängig ist. Jedoch dürften die Verhältnisse bei den kürzesten Entfernungen in Wirklichkeit noch etwas komplizierter sein, worauf in einer folgenden Arbeit (II) noch kurz eingegangen werden soll.

Abb. 3 zeigt eine Schar von Kurven, für die bei stets gleichem Potential $z = 4$ die Elektrolytkonzentration verschieden ist. Mit steigender Konzentration nimmt V_R bei größeren Entfernungen ab, bei kleineren

kutiert werden. Hier soll zunächst noch das System Platte-Kugel behandelt werden.

Von Derjagin (1) ist ein Verfahren angegeben worden, um die elektrische Wechselwirkung zwischen zwei Körpern mit gekrümmten Oberflächen zu berechnen, wenn sie für zwei parallele Platten aus demselben Material als Funktion des Abstandes bekannt ist. Verwey und Overbeek (11) haben dieses Verfahren in einfacher Weise auf zwei Kugeln von gleichem Radius angewendet. Die Wechselwirkung zwischen Platte und Kugel kann in analoger Weise berechnet werden. Voraussetzung ist dabei, daß die Ausdehung der diffusen Schicht, ausgedrückt durch $1/\varkappa$, sehr viel kleiner als der Radius a der Kugel ist.

Die Oberfläche der Platte P (Abb. 4) sei rings um die Symmetriachse O_1O_2 in konzentrische Ringe von der infinitesimalen Breite dh aufgeteilt. Ebenso wird die Oberfläche der Kugel K in konzentrische

Ringe, die denen auf der Platte gegenüberstehen, eingeteilt. Wegen der Voraussetzung $a \gg 1/\varkappa$ und wegen des raschen Abfalls des

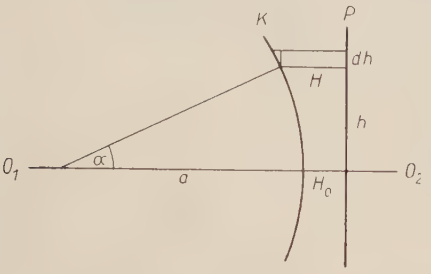


Abb. 4. Schematische Darstellung zur Berechnung von V_R für Platte P und Kugel K

Abstoßungspotentials mit zunehmendem Abstand braucht man praktisch nur die Ringpaare zu betrachten, für die der Winkel α sehr klein ist, so daß man die Ringe auf der Kugel mit hinreichender Näherung als parallel zu denen auf der Platte betrachten kann. Ist V_H das Abstoßungspotential pro cm² für zwei parallele Platten im Abstand H, so trägt jedes Paar von einander gegenüberstehenden Ringen mit dem Betrag

$$2\pi h \cdot V_H \cdot dh$$

zum gesamten Abstoßungspotential bei. Dieses wird durch Integration über alle Ringpaare erhalten. Wegen des schnellen Abfalls von V_H mit zunehmendem H kann die obere Integrationsgrenze beliebig gewählt werden, sofern sie nur den Bereich von h, in dem noch eine merkliche Wechselwirkung stattfindet, umfaßt. Für das gesamte Abstoßungspotential ergibt sich

$$V_R = 2\pi \int_0^\infty h \cdot V_H \cdot dh . \qquad [3]$$

Auf Grund der Geometrie des Systems gilt (s. Abb. 4)

$$H - H_0 = a - \sqrt{a^2 - h^2} .$$

Hieraus durch Differenzieren

$$dH = \frac{h}{\sqrt{a^2 - h^2}}\, dh$$

$$h \cdot dh = a\sqrt{1 - h^2/a^2} \cdot dH .$$

Für $h \ll a$:

$$h \cdot dh = a \cdot dH .$$

In [3] eingesetzt:

$$V_R = 2\pi a \int_{H_0}^\infty V_H \cdot dH . \qquad [4]$$

Der Vergleich mit der analogen Formel für zwei Kugeln von gleichem Radius (1, 11)

$$V_{R\,(\text{Kugeln})} = \pi a \int_{H_0}^\infty V_H \cdot dH \qquad [5]$$

zeigt, daß das Abstoßungspotential für eine Platte und eine Kugel vom Radius a doppelt so groß ist wie für zwei Kugeln vom Radius a und ebenso groß wie für zwei Kugeln vom Radius $2a$.

Zur numerischen Auswertung von Gl. [4] kann man von der vorhin erwähnten Tabelle von Verwey und Overbeek (11) zur Ermittlung von V_H ausgehen. Setzt man Gl. [1] – mit V_H statt V_R – in Gl. [4] ein, so erhält man

$$V_R = \frac{2\pi a}{\gamma^2} \int_{H_0}^\infty f(u, z)\, d(\varkappa H) . \qquad [6]$$

Da $f(u, z)$ nicht als explizite Gleichung, sondern nur in Form einer Tabelle gegeben ist, so konnten Verwey und Overbeek die Integration nur graphisch durchführen. Sie erhielten auf diese Weise Zahlenwerte für die Funktion

$$G(\varkappa H_0) = \pi \int_{H_0}^\infty f(u, z)\, d(\varkappa H) , \qquad [7]$$

die sie in einer weiteren Tabelle zusammenstellten. Aus [6] und [7] folgt

$$V_R = \frac{2a}{\gamma^2} \cdot G(\varkappa H_0) . \qquad [8]$$

Der Abstand H_0 soll jetzt mit x bezeichnet werden. $\varkappa$ ist aus der Elektrolytkonzentration berechenbar. Man kann demnach mit Hilfe der Tabelle V_R als Funktion von x für beliebige Potentiale z, Radien a und Konzentrationen ermitteln. Die Tabelle enthält jedoch nur Werte für Potentiale von $z = 2$ an aufwärts. Für die Theorie des Waschens können jedoch auch kleinere Potentiale eine Rolle spielen. Für solche kleinen Potentiale ist eine von Derjagin (2) abgeleitete Gleichung

$$V_{R\,(\text{Kugeln})} = \frac{\varepsilon a \psi_0^2}{2} \ln(1 + e^{-\varkappa H})$$

mit hinreichender Annäherung brauchbar. Durham (4) verwendet überhaupt nur diese Gleichung zur Berechnung der elektrischen Wechselwirkung. Im Hinblick auf [4] und [5] haben wir $V_R = 2\, V_{R\,(\text{Kugeln})}$ zu setzen.

Die v. d. Waals-Londonsche Anziehungsenergie V_A zwischen einer Platte und einer Kugel vom Radius a als Funktion des Abstandes x ist von Hamaker (5) berechnet worden. Die Formel lautet:

$$V_A = \frac{A a}{6x} \quad \text{für } x \ll a . \qquad [9]$$

Die anschließend besprochenen Kurven sind alle für einen Kugeldurchmesser $2a = 1 \cdot 10^{-5}$ cm berechnet. Dieser Durchmesser entspricht größenordnungsmäßig den

Primärpartikeln von gewöhnlichem Ruß. Die Konstante A wird wieder gleich 10^{-12} erg gesetzt. Abb. 5 zeigt Kurven für V_R, V_A und $V = V_R + V_A$ bei einer Reihe von Potentialen z von 1 bis 5; sie gelten für eine Elektrolytkonzentration von 10^{-2} Mol/l und für 1-wertige Ionen. Der Ordinatenmaßstab am linken Rand gibt die Energie pro Kugel in erg an. Die rechte Skala gibt die Energie als Vielfaches von kT an. Das Energiemaximum wird, ebenso wie bei zwei parallelen Platten (s. Abb. 2), mit zunehmendem z höher und rückt nach kleineren Abständen x. Bei $z = 1$ ist für die vorgegebene Konzentration noch kein Maximum vorhanden, bei $z = 2$ ist es noch sehr flach. Wie Abb. 6 zeigt, tritt bei noch kleinerer Konzentration, z. B. 10^{-3} Mol/l jedoch auch bei $z = 1$ schon ein Maximum auf, das allerdings sehr flach und entfernt ist – man beachte die in Abb. 6 gegenüber den anderen Diagrammen geänderten Maßstäbe.

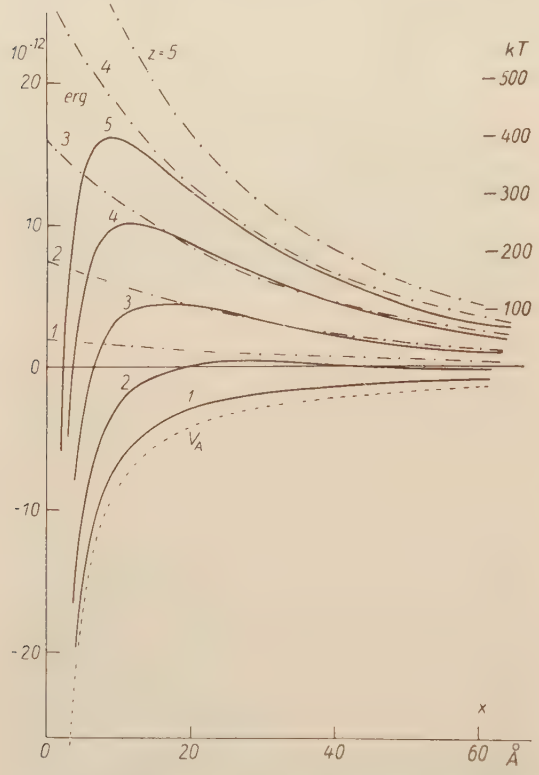


Abb. 5. Potentialkurven für eine Platte und eine Kugel vom Durchmesser $2a = 10^{-5}$ cm für $c = 10^{-2}$ Mol/l bei verschiedenen Potentialen z

In den Abb. 7–8 sind die Kurven für $z = 2$ und $z = 3$ mit verschiedenen Elektrolytkonzentrationen zusammengestellt. Man sieht, daß bei gegebenem z die Höhe der Maxima mit abnehmender Konzentration durchweg ansteigt – im Gegensatz zu dem Verhalten von zwei Platten (s. Abb. 3). Das hängt damit zusammen, daß bei dem System Platte und Kugel die V_R-Kurven bei gegebenem z für verschiedene Konzentrationen c bei $x = 0$ in der gleichen Höhe beginnen, aber mit zunehmender Konzentration steiler abfallen, während sie bei zwei Platten für $x = 0$ mit einem um so höheren Wert anfangen, je größer c ist. Qualitativ kann man das Verhalten des Systems Kugel-Platte so erklären, daß hier zunehmendes c zwar eine verstärkte Abstoßung an der Berührungsstelle bewirkt, daß aber wegen der vermin-

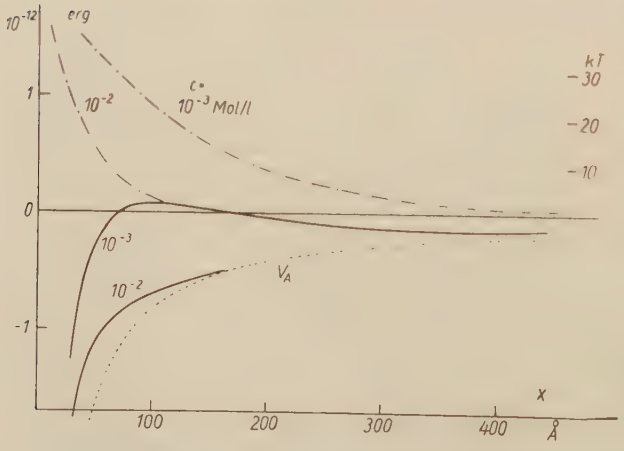


Abb. 6. Potentialkurven für eine Platte und eine Kugel mit $2a = 10^{-5}$ cm für $z = 1$ bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen c

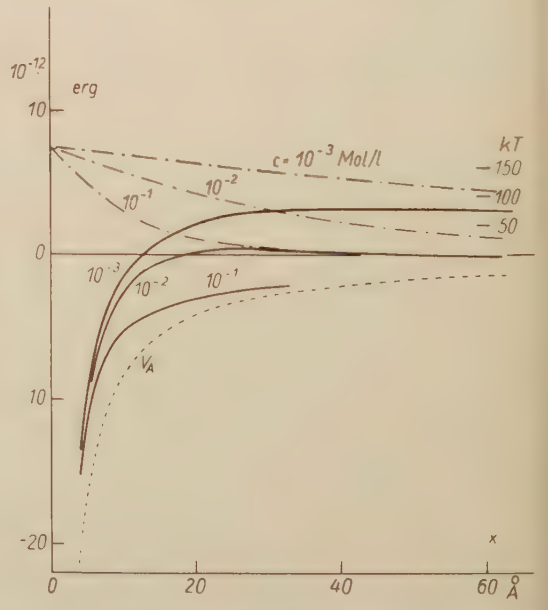


Abb. 7. Potentialkurven für eine Platte und eine Kugel mit $2a = 10^{-5}$ cm für $z = 2$ bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen c

ten Dicke der diffusen Schicht die Abstoßung rings um die Berührungsstelle um so schneller nach außen abfällt. Bei größeren Konzentrationen ist ein hohes Potential notwendig,

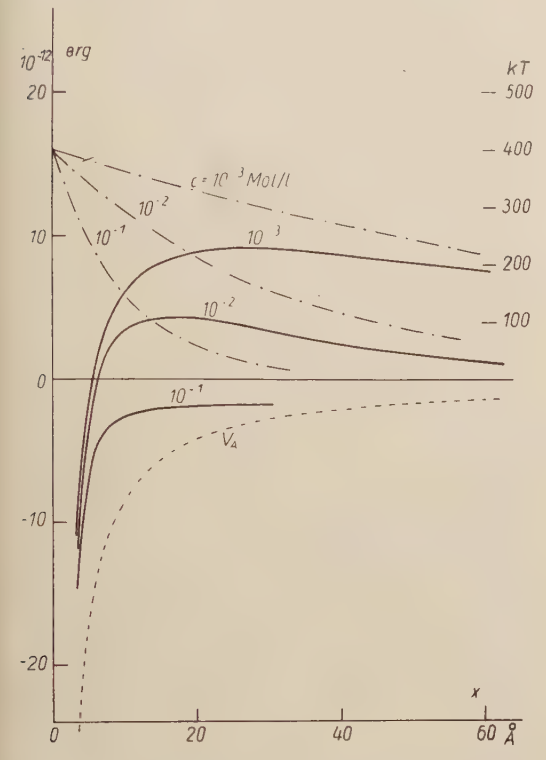


Abb. 8. Potentialkurven für eine Platte und eine Kugel mit $2a = 10^{-5}$ cm für $z = 3$ bei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen c

damit überhaupt ein Maximum in der V, x-Kurve auftritt. Beispielsweise reicht bei 10^{-1} Mol/l selbst das verhältnismäßig hohe Potential $z = 3$ zur Bildung eines Maximums noch nicht aus.

Alle vorstehenden Berechnungen sind mit der Unsicherheit der Wahl des richtigen Wertes für die Konstante A belastet. Nach Gl. [9] ist V_A proportional A/x. Andererseits ist V_R nach Gl. [8] eine Funktion von $\varkappa H_0 = \varkappa x$. Daraus geht hervor, daß bei einer Änderung von A um irgendeinen Faktor f die Werte von V_A und V_R, also auch von V, erhalten bleiben, wenn man x mit f und $\varkappa$ mit $1/f$ multipliziert. Das bedeutet, daß bei einer Änderung von A die V, x-Kurven als solche bestehen bleiben, jedoch für einen anderen Abszissenmaßstab und für andere Konzentrationen gelten. An den Ergebnissen wird also durch die Unsicherheit der Größe A prinzipiell nichts geändert.

Ähnliche Überlegungen gelten auch im Hinblick darauf, daß der Wert der Dielektrizitätskonstanten ε in der diffusen Schicht unsicher ist. Da $\varkappa$ proportional $\sqrt{n}$ und umgekehrt proportional $\sqrt{\varepsilon}$ ist, so wirkt sich

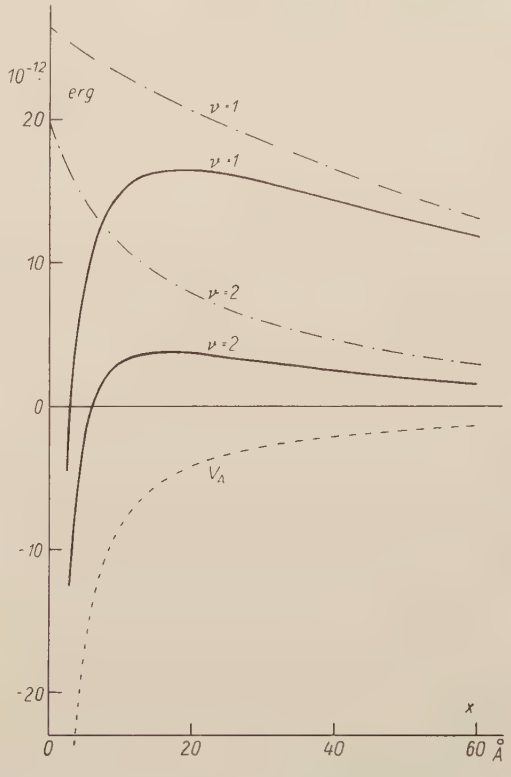


Abb. 9. Potentialkurven für eine Platte und eine Kugel mit $2a = 10^{-5}$ cm für $c = 10^{-3}$ Mol/l bei verschiedener Wertigkeit ν der Ionen mit $\psi_0 = 102{,}4$ mV oder $z = 4$ für $\nu = 1$ bzw. $z = 8$ für $\nu = 2$

eine Änderung von ε um einen Faktor f auf V_R ebenso aus wie eine Änderung der Konzentration n um den Faktor $1/f$.

Der Einfluß der Teilchengröße ist aus Gl. [8] und [9] zu ersehen: V_R und V_A, somit auch V, sind dem Radius a proportional.

Die Wertigkeit ν der Ionen hat auf V_A keinen Einfluß, wohl aber auf V_R und damit auch auf V. Die vorliegenden Gleichungen gestatten eine Berechnung nur für symmetrische Elektrolyte. Der Einfluß von ν kommt in den Gleichungen [7] und [8] mehrfach zum Ausdruck, und zwar ist ν in [8] unmittelbar enthalten, in [7] mittelbar dadurch, daß $\varkappa$ bei gegebenem x, ferner z bei gegebenem ψ_0 Funktionen von ν sind. Als Beispiel für den Wertigkeitseinfluß sind in Abb. 9 die Kurven für $\nu = 1$ und $\nu = 2$ bei $c = 10^{-3}$ Mol/l und $\psi_0 = 102{,}4$ mV aufgetragen. Der ψ_0-Wert entspricht $z = 4$ für $\nu = 1$ und $z = 8$ für $\nu = 2$. Das Maximum in der V, x-Kurve ist bei $\nu = 2$ erheblich niedriger als bei $\nu = 1$.

Eine gewisse Korrektur erfahren alle V_R, x-Kurven, wenn man die Ergänzung der Gouy-Chapman-Theorie durch die von Stern (10) eingeführte Vorstellung einer adsorbierten Gegenionenschicht von endlicher Dicke berücksichtigt. Aus dieser Vorstellung folgt, daß das gesamte Doppelschichtpotential Ψ die Summe zweier Anteile ψ_s und ψ_0 ist, wobei ψ_s den Potentialabfall in der Stern-Schicht und ψ_0 wie bisher den Abfall in der diffusen Schicht angibt. Für die potentielle Abstoßungsenergie V_R, die ja durch die Wechselwirkung der diffusen Schichten bedingt wird, bleibt ψ_0 maßgebend. Die Aufteilung eines gegebenen Potentials Ψ auf die beiden Anteile ψ_s und ψ_0 ist jedoch von der Elektrolytkonzentration abhängig, und zwar nimmt ψ_0 mit steigender Elektrolytkonzentration ab – näheres hierüber bei Verwey und Overbeek, l. c. S. 41 und 126. Die Theorie ergibt weiterhin, daß ψ_0 mit kleiner werdendem Abstand zunimmt. Dieser Effekt macht sich besonders bei Entfernungen unterhalb $1/\varkappa$ (das sind bei $c = 10^{-3}$ Mol/l etwa 100 Å) deutlich bemerkbar.

Im Zusammenhang mit der Stern-Theorie sei noch festgestellt, daß die aus elektrokinetischen Messungen erhaltenen ζ-Potentiale der Größe ψ_0 wesentlich näher kommen als der Größe Ψ, da ja die elektrokinetischen Effekte durch die diffuse Schicht bedingt werden. Daraus ergibt sich eine gewisse Rechtfertigung dafür, daß man für ψ_0, welches als solches im allgemeinen nicht meßbar ist, das ζ-Potential einsetzt. Dieses Verfahren dürfte jedenfalls richtiger sein als das Einsetzen von Potentialen, die man etwa aus der durch die Ionenadsorption bedingten Ladungsdichte errechnet, da diese Potentiale im günstigsten Fall Ψ, aber nicht ψ_0 angeben.

Weitere in neuerer Zeit angebrachte Verfeinerungen der Doppelschichttheorie, wie die Berücksichtigung des Eindringens von Gegenionen in die Schicht der adsorbierten potentialbestimmenden Ionen oder die durch das endliche Volumen der Gegenionen notwendige Korrektur der Verteilung der Ionendichte in der diffusen Schicht sollen hier nicht berücksichtigt werden.

Für die Anwendung der vorliegenden Ergebnisse auf die Theorie des Waschens ist zu diskutieren, welchen Einfluß der Verlauf der Potentialkurven auf das Ablösen an der Faser haftender Pigmentteilchen sowie auf das Wiederaufziehen bereits abgelöster Teilchen hat. Falls Maxima in den Potentialkurven vorhanden sind, müssen sie bei beiden Vorgängen überwunden werden. Für die zur Ablösung notwendige Energie ist jedoch nicht nur die Höhe der Maxima, sondern auch die potentielle Energie im Ausgangszustand maßgebend. Eine eingehende Besprechung der hier angedeuteten Probleme soll den Inhalt einer folgenden Arbeit (II) bilden.

Zusammenfassung

Der Einfluß des Grenzflächenpotentials ψ_0 und der Elektrolytkonzentration c auf die Wechselwirkungsenergie V zwischen einer Textilfaser und einem Schmutzpigmentteilchen, die beide in eine Waschmittellösung eingetaucht sind, wird als Funktion des Abstandes x modellmäßig berechnet. In Analogie zur bekannten Theorie der Stabilität lyophober Kolloide wird dabei die durch die gegenseitige Durchdringung der elektrischen Doppelschichten bewirkte Abstoßung und die v. d. Waals-Londonsche Anziehung betrachtet. Es werden die Modelle Platte-Platte und Platte-Kugel berücksichtigt. Die Bedeutung der erhaltenen V, x-Kurven, die bei nicht zu kleinen Potentialen und nicht zu großen Elektrolytkonzentrationen Maxima aufweisen, wird in einer nachfolgenden Arbeit diskutiert werden.

Schrifttum

1) Derjagin, B. W., Kolloid-Z. **69**, 155 (1934).
2) Derjagin, B. W., Trans. Faraday Soc. **36**, 203 (1940).
3) Derjagin, B. W. und L. D. Landau, Acta Physicochim U.R.S.S. **14**, 633 (1941); Chem. Abstr. **39**, 453 (1945). S. auch Derjagin, B. W. Trans. Faraday Soc. **36**, 730 (1940).
4) Durham, K., J. Appl. Chem. **6**, 153 (1956).
5) Hamaker, H. C., Physica **4**, 1058 (1937).
6) Kling, W. und H. Lange, Kolloid-Z. **127**, 19 (1952).
7) Kling, W. und H. Lange, Kolloid-Z. **142**, 1 (1955).
8) Kling, W. und H. Mahl, Melliand Textilber. **35**, 640 (1954).
9) Stackelberg, M. v., W. Kling, W. Benzel und F. Wilke, Kolloid-Z. **135**, 67 (1954).
10) Stern, O., Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).
11) Verwey, E. J. W. und J. Th. G. Overbeek, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (New York 1948).

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck (Österreich)

Kalorimetrische Adsorptionswärmen von Edelgasen an Aktivkohle

Von E. Cremer und H. Gruber

Mit 5 Abbildungen und 5 Tabellen (Eingegangen am 14. März 1957)

Einleitung

In der Adsorptionsliteratur der letzten Jahre finden sich Messungen von Adsorptionsisothermen in größter Anzahl, und es wird bald kaum mehr ein Adsorbens oder einen Katalysator geben, an dem nicht Isothermen mit den verschiedensten Gasen aufgenommen worden sind. Es wurden aus diesen Isothermen auch häufig Adsorptionswärmen thermodynamisch berechnet; nur wenige Autoren beschäftigten sich jedoch bisher mit der kalorimetrischen Messung dieser Wärmen. Gerade die genaue Kenntnis dieser Energiegrößen ist aber sowohl zur Beurteilung der Homo- oder Heterogenität der Oberfläche als auch zur Beurteilung der Adsorptionstheorien von größter Bedeutung.

Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, reine physikalische Adsorptionswärmen einer Reihe verwandter Gase unter möglichst einfachen, klaren und übersichtlichen Versuchsbedingungen in Abhängigkeit von Temperatur und Bedeckungsgrad zu bestimmen. Wir wählten hierzu das System Aktivkohle-Edelgase, da hierbei Chemosorption ausgeschlossen werden kann. Dies ist insofern sehr wichtig, als Chemosorptionswärmen um ein Vielfaches höher liegen als die reinen van der Waalsschen Wärmen und daher kalorimetrische Versuche besonders bei kleiner Bedeckung sehr verfälschen können, sobald Chemosorption – wenn auch nur in Spuren – dabei auftritt. Außerdem wurde dieses System in Hinblick auf die Aufnahme von Adsorptionsisothermen durch die klassischen Messungen von Peters (1) bereits vor langer Zeit eingehend studiert.

Als Temperaturbereich wählten wir für unsere Versuche die über der kritischen Temperatur aller Sorbenden liegende Zimmertemperatur (d. h. die Messungen erfolgten bei 10, 20 und 30°C). Damit konnte das Gebiet der Mehrschichtadsorption und besonders der Kapillarkondensation von vornherein ausgeschlossen werden. Bei der Temperatur der flüssigen Luft haben bereits Beebe u. Mitarb. (2–4) die Adsorptionswärmen einiger Gase an verschiedenen Kohlen untersucht und dabei die für die Mehrschichtadsorption abgeleitete BET-Theorie bestätigt gefunden.

Die Messungen

Die verwendete Apparatur wurde bereits in einer früheren Arbeit (5) genau beschrieben. Es finden sich dort auch alle Einzelheiten über die Eichung des Kalorimeters sowie über die Meßmethode als solche. Hier sei nur wiederholt, daß wir zur Bestimmung der adsorbierten Menge die volumetrische Methode und zur Messung der Wärmen ein stromgeeichtes, adiabatisches Kalorimeter benützten.

Die hier verwendete Aktivkohle Carboraffin ist die gleiche, wie sie bei den Versuchen mit Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxyd benützt wurde und in ihren Eigenschaften sowie ihrer Vorbehandlung ebenfalls in der vorausgehenden Arbeit (5) beschrieben ist.

Als Sorbenden wählten wir Argon, Krypton und Xenon. Bei allen drei Gasen handelte es sich um „reinste Edelgase in Glaskolben" der Fa. Linde, München.

Nun zu den Meßergebnissen selbst: Hier sei vorausgehend festgestellt, daß bei allen von uns untersuchten Gasen die Adsorptionswärmen in Abhängigkeit von der Bedeckung einen durchaus monotonen Verlauf zeigen, wie es auch theoretisch wahrscheinlich ist.

Abb. 1 zeigt die Messungen mit Argon. Aufgetragen ist die integrale Adsorptionswärme q_i in kcal pro Mol

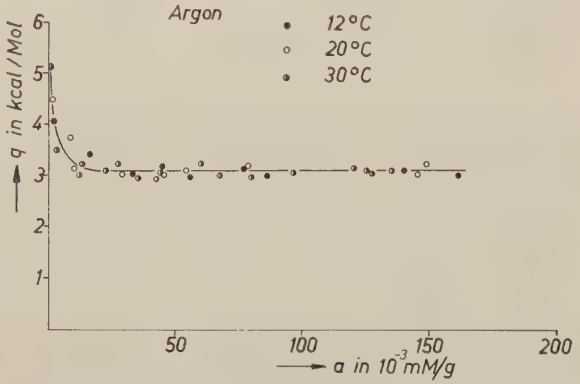


Abb. 1. Integrale Adsorptionswärme q_i in kcal/Mol gegen die Bedeckung a in Millimolen/Gramm Kohle für Argon bei 12, 20 und 30°C

Adsorpt gegen die Bedeckung in Millimol pro Gramm Adsorbens. Man sieht einen mit steigender Bedeckung anfänglich stark fallenden, späterhin aber praktisch konstanten Verlauf der Wärmen. Eine Temperaturabhängigkeit der Wärmen konnte hier beim Argon nicht festgestellt werden. Ein etwa zu erwartender

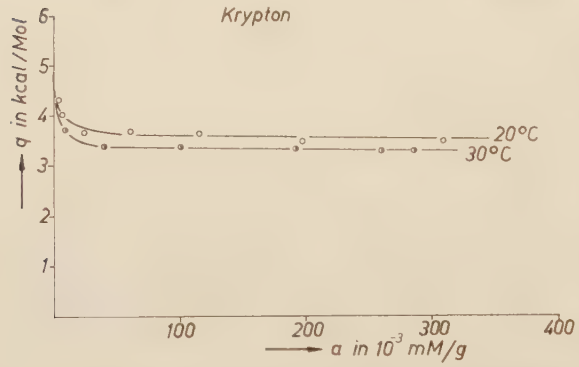


Abb. 2. Integrale Adsorptionswärme q_i in kcal/Mol gegen die Bedeckung a in Millimolen/Gramm Kohle für Krypton bei 20 und 30° C

Temperatureffekt würde innerhalb der Streubreite liegen. Beim Krypton (Abb. 2) zeigt sich in gleicher Auftragung der Versuchsergebnisse ein ähnlicher Verlauf der Wärme-Bedeckungs-Kurven, nämlich anfangs leicht abfallend und später fast konstant. Jedoch ist beim Krypton wie auch beim Xenon (Abb. 3) eine deutliche

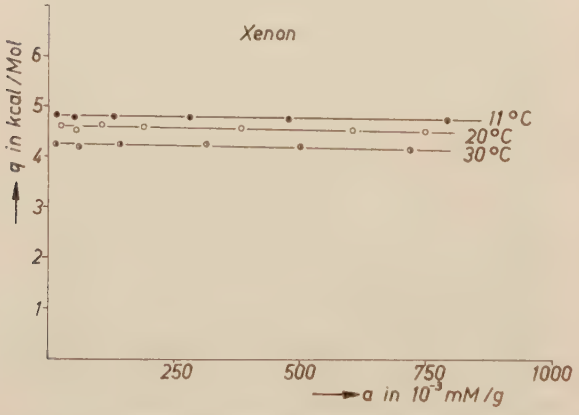


Abb. 3. Integrale Adsorptionswärme q_i in kcal/Mol gegen die Bedeckung a in Millimolen/Gramm Kohle für Xenon bei 11, 20 und 30° C

Temperaturabhängigkeit vorhanden. Ein anfänglicher Abfall zeigt sich beim Xenon nicht, doch liegen die ersten Meßpunkte bereits bei einem Bedeckungsgrad, bei dem auch Argon und Krypton schon konstante Werte aufweisen. Messungen bei kleineren Bedeckungsgraden würden auf Grund der starken Adsorption des Xenons Drucke kleiner als 1 mm Hg bedingen, bei denen ein einwandfreies Arbeiten des Kalorimeters nicht mehr gewährleistet ist.

Diskussion der Meßergebnisse

A. Die kalorimetrischen Adsorptionswärmen

1. Abhängigkeit von der Bedeckung. – Um die Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Bedeckung näher zu diskutieren, haben wir die Größe der Oberfläche unseres Adsorbens aus den Isothermen berechnet [über die Methode unserer Oberflächenbestimmung siehe (5)] und den Wert von 1,1 mMol/g für die monomolekulare Schicht (bei Xenon) gefunden, was einer Oberfläche von ca. 220 m^2/g entspricht. Dieser Wert ist in befriedigender Übereinstimmung mit früheren, die durch Adsorptionsmessungen mit anderen Sorbenden an der gleichen Kohle erhalten wurden, sowie mit Abschätzungen aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen (5).

Wenn man nun die Adsorptionswärme gegen die Oberflächenbedeckung aufträgt, wie es in Abb. 4 für alle drei Sorbenden im gleichen Maßstab geschehen ist, so sieht man, daß der Übergang in den konstanten Bereich für alle Sorbenden bei etwa der gleichen Bedeckung von ca. 0,03 mMol/g bzw. 3% der Oberfläche liegt. Oberhalb dieser Bedeckung können also die Wärmen praktisch als konstant angesehen werden. Dieser Verlauf entspricht durchaus dem von anderen Autoren (7, 8) gefundenen ebenso wie die Tatsache, daß die gemessenen Anfangswerte in keinem

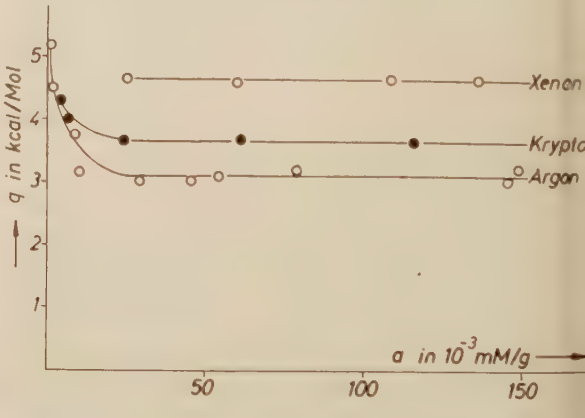


Abb. 4. Die Adsorptionswärmen von Argon, Krypton und Xenon bei 20° C und kleiner Bedeckung

Falle das Doppelte der konstanten Endwerte übersteigen.

Die Ursache für diese relativ einfache Abhängigkeit von der Bedeckung scheint uns in der Struktur des Adsorbens zu liegen. Eine gegenseitige Beeinflussung der adsorbierten Moleküle scheidet auf Grund der geringen Oberflächenbedeckung aus, da diese ja im fraglichen Bereich maximal nur 3 % beträgt. Die Annahme einer heterogenen Oberfläche mit kontinuierlich abfallender Energie, wie sie für einige Systeme befriedigende Erfolge erzielte (9), entspricht unseren Meßergeb-

nissen ebensowenig wie die Annahme verschiedener Energieverhältnisse an verschiedenen Kristalloberflächen.

Barrer (10) erklärt die aus seinen Isothermen berechneten Wärmen von H_2, N_2 und Ar an Graphit, die ebenfalls erhöhte Anfangswerte zeigen, durch eine sehr einfache und verständliche Vorstellung: Man kann annehmen, daß ein Molekül, welches in einem Spalt von etwa der Molekülдimension sitzt, also welches sozusagen zwischen zwei planen parallelen Oberflächen adsorbiert ist, auch mit doppelter Energie gebunden ist. Es kann nun in den Poren, Spalten und Vertiefungen der Oberfläche zwischen zwei adsorbierenden Flächen jeder beliebige Winkel von 0 bis 180° vorkommen und demnach jede Wärme von der einfachen bis zur doppelten auftreten. Es wären also auch hier die gegebenen Adsorptionswärmen mit der Vorstellung im Einklang, daß die Oberfläche des Adsorbens in bezug auf die physikalische Adsorption energetisch homogen ist und die erhöhten Adsorptionswärmen nur darauf beruhen, daß in den Poren, Spalten und Vertiefungen der Oberfläche den adsorbierten Molekülen bzw. Atomen ein größerer Oberflächenanteil und damit höhere Adsorptionsenergie zukommt. Für diese Annahme spricht auch die Tatsache, daß kalorimetrische Adsorptionswärmemessungen verschiedener organischer Gase und Dämpfe an Aktivkohle, die von Beebe u. Mitarb. (11, 12) durchgeführt wurden, bei ähnlichem Kurvenverlauf zwischen maximalen Anfangswerten und konstanten Endwerten ebenfalls das Verhältnis 2:1 zeigen.

2. Als nächstes sei die Abhängigkeit der kalorimetrischen Wärmen von der Art der Sorbenden besprochen. Da wegen der Unsicherheit der einzelnen Adsorptionsvolumina nicht feststeht, daß gleiche adsorbierte Mole bei verschiedenen Sorbenden miteinander vergleichbar sind, haben wir nicht spezielle, einer bestimmten Bedeckung entsprechende Werte der Adsorptionswärme herausgegriffen, sondern jeweils über alle im sogenannten „konstanten" Bereich gemessenen differentialen Wärmen gemittelt. Die entsprechenden Zahlen gibt Spalte 1 der Tab. 1 wieder, die zum Vergleich in Spalte 2 auch die integralen Endwerte enthält. Wir haben in diese Tabelle außer den 3 Edelgasen drei weitere Sorbenden aufgenommen, deren Wärmen schon früher (5) gemessen, aber noch nicht in dieser Hinsicht ausgewertet wurden.

Sucht man nun einen Zusammenhang zwischen den Adsorptionswärmen und anderen

Tabelle 1

Mittelwerte der differentialen und Endwerte der integralen Adsorptionswärmen bei 20° C in kal/Mol; T_s in °K

Sorbend	$\overline{q_d}$	q_i	T_s	k
Argon	3,03	3,12	87,2	324
Krypton	3,54	3,46	120,0	323
Xenon	4,56	4,60	165,1	339
Stickstoff	3,00	3,04	77,4	341
Sauerstoff	2,99	3,02	90,3	329
Kohlendioxyd	4,47	4,49	194,7	320

chemischen bzw. physikalischen Daten der Sorbenden, so fällt als erstes das Ansteigen der Adsorptionswärmen mit dem Siedepunkt der Sorbenden ins Auge. Unsere Werte erfüllen dabei die Beziehung

$$q = k \cdot \sqrt{T_s}\,. \qquad [1]$$

In doppelt logarithmischer Auftragung liegen die Mittelwerte der sechs Sorbenden mit befriedigender Genauigkeit (Korrelationskoeffizient 0,98) auf einer Geraden, deren Neigungstangens 0,49 beträgt[1]). Die Gleichung [1] konnte von Eucken (6) verständlich gemacht werden unter der Annahme, daß für die Adsorption dieselben Kräfte verantwortlich sind wie für die Kondensation und daß die Molekularattraktion zweier verschiedener Molekel dem geometrischen Mittel der Molekularattraktionen der einzelnen Molekeln unter sich, für die wiederum die Verdampfungswärme L ein unmittelbares Maß darstellt, gleichzusetzen ist.

3. Temperaturabhängigkeit. – Die Theorie der Adsorptionswärme, d. h. die quantitativen Absolutberechnungen, wie sie unter Berücksichtigung der Natur der in Frage kommenden Bindungskräfte von mehreren Autoren (14–17) durchgeführt worden sind, lassen alle Möglichkeiten offen. Es kann also ein negativer Temperaturkoeffizient ebenso wie ein positiver oder auch Temperaturunabhängigkeit aus den theoretischen Vorstellungen erklärt werden. Aus unseren Messungen ergibt sich für Argon Temperaturunabhängigkeit der Adsorptionswärmen, dagegen für Krypton und Xenon eine Temperaturabhängigkeit entsprechend der Gleichung

$$q = q_0 - \alpha T\,, \qquad [2]$$

wobei für Krypton

$$q_0 = 11{,}2 \text{ kcal}, \quad \alpha = 26 \text{ cal/Grad},$$

für Xenon

$$q_0 = 12{,}8 \text{ kcal}, \quad \alpha = 28 \text{ cal/Grad}.$$

Diese Temperaturabhängigkeiten können mit der von Lorenz und Landé (15) ge-

[1]) Bezüglich der statistischen Auswertung vgl. Koller (13).

gebenen Gleichung in Einklang gebracht werden, wenn man die Attraktionskräfte auf induzierte Dipole zurückführt.

B. Die Adsorptionsisothermen

Wie bereits aus den Arbeiten von Homfrey (18) und vor allem von Peters (1) bekannt ist, genügt die Adsorption von Ar, Kr und X der empirischen, von Ostwald als allgemein gültiges Gesetz aufgestellten und meist nach Freundlich (19) benannten Formel

$$a = K \cdot c^n \qquad [3]$$

(a = adsorbierte Menge, c = Konzentration, K und n sind Konstanten, wobei $n < 1$).

Diese Formel gilt jedoch immer nur über ein mehr oder weniger großes Konzentrationsintervall und geht bei sehr kleinen Konzentrationen in die Gleichung

$$a \sim c \qquad [4]$$

über ($n \to 1$), während bei hohen Konzentrationen, sofern nicht eine Mehrschichtadsorption auftritt, ein Sättigungswert erreicht wird ($n \to 0$):

$$a = z\,. \qquad [5]$$

Ist das Intervall von c nur klein ($\Delta \log c < 1$), so bedeutet die Gleichung [3] mit $n < 1$ nichts anderes, als daß sich der Übergang von der 1. zur 0. Ordnung vollzieht, wie er z. B. von der Langmuirschen Formel verlangt wird:

$$a = \frac{z \cdot bc}{1 + bc}\,, \qquad [6]$$

wobei

$$b = v \cdot e^{\frac{q}{RT}} \qquad [7]$$

(v = „Adsorptionsvolumen", q = Adsorptionsenergie).

Gilt Formel [3] jedoch über ein großes Konzentrationsintervall, wie etwa bei den Messungen von Peters, über mehr als eine Zehnerpotenz, oder bei Cremer und Grüner (9), wo c um 4 Zehnerpotenzen variiert wurde, muß man nach einer Erklärung für die Gültigkeit der Gl. [3] über einen ausgedehnteren Bereich suchen.

Von den Erklärungsmöglichkeiten seien hier die folgenden diskutiert und an unserem Erfahrungsmaterial geprüft:

1. Vorhandensein mehrerer Arten von Adsorptionszentren. Resultieren des Gesetzes [3] aus einer Überlagerung von vielen Adsorptionsisothermen mit verschiedenen Werten von z und q, wie es von verschiedenen Seiten, so von Zeldowitsch (20), Cremer und Flügge (21) und Halsey und Taylor (22), vorgeschlagen wurde.

2. Änderung von b mit dem Bedeckungsgrad (22a):

$$\text{a) } q = f(\sigma) \qquad \text{b) } v = f(\sigma)\,.$$

In allen Fällen setzen wir die Anwendbarkeit der statistischen Betrachtungsweise, wie sie z. B. von Fowler (23) zur Ableitung der Langmuir-Isotherme angewendet wurde, voraus.

C. Die berechneten Adsorptionswärmen

1. Argon. – Unsere Messungen (siehe Abb. 5) wurden in der Nähe der Zimmertemperatur und bei Drucken < 1 atm ausgeführt. In diesem Bereich gilt Gl. [4], die als der lineare Anfangsbereich der Langmuir-Isotherme zu deuten ist. Die Auswertung ist daher entsprechend der Gleichung

$$\frac{a}{z} = \sigma = v \cdot e^{\frac{q}{RT}} \cdot c \qquad [8]$$

bzw.

$$\ln \sigma = \ln v + \frac{q}{RT} + \ln c \qquad [9]$$

vorzunehmen.

Nimmt man für v den Wert von 29 ccm/Mol, wie er dem Molvolumen des flüssigen Argons entspricht, so erhält man in guter Übereinstimmung mit der Messung bei 20°C:

$$q_{\text{ber.}} = 2{,}94 \text{ kcal} \quad \text{gegen} \quad q_{\text{gem.}} = 3{,}03 \text{ kcal}\,.$$

2. Krypton. – Hier zeigt sich in unseren Messungen bereits eine Abweichung vom linearen Verlauf, d. h. die Adsorptionsisotherme läßt sich im Bereich von $c = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$ Mol/ccm (5 mm Hg) bis $c = 55 \cdot 10^{-7}$ Mol/ccm (100 mm Hg) sowohl nach Gl. [3] wie nach Gl. [6] darstellen. Wir haben auch hier die Auswertung nach Langmuir durchgeführt und für q annähernd den gemessenen Wert erhalten:

bei $T = 293°\text{K}$	q in kcal/Mol berechnet	gemessen
mit $v_{\text{flüssig}} = 39$ ccm/Mol	3,32	3,54
mit $v_{\text{fest}} = 25$ ccm/Mol	3,57	

Umgekehrt ergibt sich bei der Benützung des gemessenen q-Wertes der folgende Wert für v:

$$q_{\text{gemessen}} = 3{,}54 \text{ kcal/Mol}, \quad v_{\text{berechnet}} = 26 \text{ ccm/Mol}.$$

3. Xenon. – Das Xenon ist das einzige der drei untersuchten Edelgase, dessen Isothermen eine deutliche Abweichung von der Langmuir-Isotherme zeigen und sich über ein größeres Intervall ($\Delta \log c \approx 1$) nach Gl. [3] auswerten lassen (vgl. Abb. 5).

Für die Berechnung von Adsorptionswärmen aus den Isothermen sind für diesen Fall verschiedene Wege möglich:

a) Bei der Berechnung aus der Temperaturabhängigkeit wird angenommen, daß gleicher

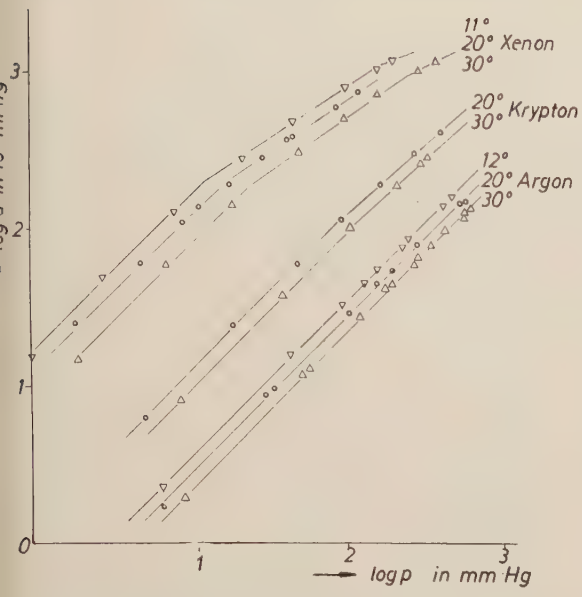


Abb. 5. Die Isothermen von Argon, Krypton und Xenon in doppelt-logarithmischer Auftragung

Bedeckung stets gleiche Adsorptionsenergie entspricht. Man kann daher analog der Clausius-Clapeyronschen Gleichung q folgendermaßen berechnen [siehe Hückel (24)]:

$$q = \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} R \cdot \Delta \ln c \,. \qquad [10]$$

Das Ergebnis der bei verschiedenen Bedeckungsgraden durchgeführten Rechnung ist in der Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Kalorimetrisch gemessene und nach Clausius-Clapeyron für verschiedene Bedeckungsgrade berechnete Adsorptionswärmen des Xenon bei 293°K.

a mMol/g	T_1 in °K	T_2 in °K	log c Mol/ccm	q in kcal/Mol berechnet	gemessen
0,025	284	303	0,33	6,8	4,6
0,100	284	303	0,32	6,6	4,6
0,250	284	303	0,34	7,0	4,6
0,630	284	303	0,28	5,8	4,5
1,000	284	303	0,26	5,4	4,4

Es ergeben sich bei allen Bedeckungsgraden erhebliche Abweichungen der Adsorptionsenergien, die mit der Messung nicht in Einklang zu bringen sind. Außerdem sind die berechneten Absolutwerte wesentlich höher als die gemessenen.

b) Wie bereits erwähnt, läßt sich die gesamte Isotherme nicht nach Langmuir darstellen. Es ist jedoch möglich, über kurze Intervalle für die Anfangswerte einerseits und die Endwerte andererseits im p/a gegen p-Diagramm gerade Linien zu erhalten, d. h. die Isothermen stückweise nach Langmuir auszuwerten. Diese Auswertung ergibt wiederum einen großen Unterschied zwischen den q-Werten bei niedriger und bei hoher Bedeckung. Mit dem Experiment im Einklang ist nur der Wert bei hoher, nahezu monomolekularer Bedeckung, wie Tab. 3 zeigt:

Tabelle 3

Kalorimetrisch gemessene und nach Langmuir berechnete Adsorptionswärmen des Xenon bei 293° K, mit $v = 37$ ccm/Mol

Bedeckung	q in kcal/Mol berechnet	gemessen
geringe Bedeckung	5,12	4,58
hohe Bedeckung	4,43	4,45

c) Aus der Vorstellung, daß die Gl. [3] aus einer Überlagerung von Langmuir-Isothermen resultiert, läßt sich für die beiden „Knickpunkte", die dem Übergang von $n = 1$ zu $n < 1$ und von $n < 1$ zu $n = 0$ entsprechen, eine minimale und maximale Adsorptionswärme $q_{\min}$ und $q_{\max}$ ausrechnen (25), entsprechend der Gleichung

$$q = -RT \cdot \ln(c \cdot v) \,. \qquad [11]$$

Setzt man hierbei $v = 37$ ccm/Mol, so erhält man die folgenden Werte:

Tabelle 4

Kalorimetrisch gemessene und nach Gl. [11] berechnete Adsorptionswärmen des Xenon

Temperatur in °K	log p 1. Knickp.	2. Knickp.	$q_{\max}$	$q_{\min}$ kcal/Mol	$q_{\text{gem.}}$
$T_1 = 284°$	1,07	2,20	6,00	4,53	4,68
$T_2 = 293°$	1,20	2,34	6,02	4,49	4,45
$T_3 = 303°$	1,35	2,50	5,99	4,41	4,15

Auch hier ergibt sich für den „ersten Knickpunkt" ein viel zu hoher q-Wert, wohingegen nahe der Sättigung der dieser Vorstellung entsprechende q-Wert mit dem gemessenen gut übereinstimmt.

Der Vergleich der theoretisch berechneten Werte mit den gemessenen führt somit zu folgendem Schluß: Bei der Adsorption von Edelgasen an Adsorptionskohle wird zwar eine Ostwald-Freundlich-Isotherme bei Messungen über große Konzentrationsbereiche gefunden. Diese Isotherme läßt sich jedoch nicht durch Überlagerung von Adsorption an Zentren verschiedener Adsorptionsenergie (Punkt 1 voriger Abschnitt) erklären, ebenso nicht durch eine Änderung der Adsorptionsenergie mit der Belegungs-

dichte (Punkt 2a). Für die Erklärung des Kurvenverlaufs nach Gl. [3] muß daher eine Änderung des Adsorptionsvolumens (Punkt 2b), d. h. des Faktors v in der statistischen Ableitung der Langmuirschen Gleichung herangezogen werden. v kann auch als Entropieglied des Adsorptionsgleichgewichtes gedeutet werden (26). Mit den gemessenen q-Werten wären die folgenden, in Tab. 4 gegebenen v-Werte in Einklang. Die Berechnung wurde nach der Methode b) (Seite 115) durchgeführt.

Tabelle 5

v in Abhängigkeit von der Bedeckung berechnet aus den experimentellen b- und q-Werten.

Bedeckung a in mMol/g	v in ccm/Mol 284° K	293° K	303° K
0,1	110	150	195
0,6	38	50	61
1,1	26	37	55

Die in früheren Arbeiten (21, 25, 19) gegebenen Überlegungen bleiben trotz dieses Befundes bestehen, sofern sie sich auf die Änderung des Adsorptionskoeffizienten b beziehen. Diese Änderung wurde bisher meist einer Änderung von q zugeschrieben. Es ist durchaus möglich, daß eine solche Änderung bei anderen Systemen tatsächlich vorliegt, in dem hier untersuchten System Xenon-Kohle muß aber angenommen werden, daß q nahezu konstant bleibt, während sich stattdessen der Entropiefaktor entsprechend ändert.

Zusammenfassung

1. Mit einer bereits früher beschriebenen Apparatur wurden unter Verwendung eines adiabatischen, stromgeeichten Kalorimeters die differentialen Adsorptionswärmen der Edelgase Argon, Krypton und Xenon an Aktivkohle bei verschiedenen Temperaturen (10, 20 und 30° C) in Abhängigkeit von der Bedeckung gemessen.

2. Es zeigen dabei die Adsorptionswärmen aller Sorbenden einen monotonen, anfänglich stark fallenden, ab einer Oberflächenbedeckung von etwa 3% aber praktisch konstanten Verlauf. Die gemessenen Anfangswerte übersteigen in keinem Falle das Doppelte der konstanten Endwerte.

3. In der Abhängigkeit vom Sorbenden erfüllen die kalorimetrischen Wärmen die Beziehung $q = k \cdot \sqrt{T_s}$ mit befriedigender Genauigkeit.

4. Eine Temperaturabhängigkeit ist beim Argon nicht vorhanden, beim Krypton und Xenon zeigt sich jedoch deutlich eine Abhängigkeit der Form $q = q_0 - \alpha t$ mit einem negativen Temperaturkoeffizienten von ca. 27 cal pro Grad.

5. Die Isothermen des Argons und des Kryptons konnten in dem Bereich unserer Messungen nach der Langmuirschen Gleichung ausgewertet werden. Die dabei berechneten Adsorptionswärmen stimmen mit den gemessenen gut überein.

6. Die Isothermen des Xenons lassen sich nach Ostwald-Freundlich gut darstellen. Die nach Clausius-Clapeyron berechneten Adsorptionswärmen stimmen ebenso wie die aus der Vorstellung einer Überlagerung einzelner Langmuir-Isothermen berechneten Werte nicht mit den gemessenen überein. Unter Annahme eines gleitenden b-Faktors kann man die Isothermen nach Langmuir darstellen. Eine Variation des q-Gliedes ist dabei auf Grund der kalorimetrischen Messung auszuschließen. Es muß also zur Erklärung des Isothermenverlaufs beim Xenon eine Variation des Entropiegliedes (v) angenommen werden. Die entsprechenden v-Werte wurden berechnet.

Schrifttum

1) Peters, K. und K. Weil, Z. physik. Chem. A **148**, 1 (1930).
2) Beebe, R. A., B. Millard und J. Cynarski, J. Am. Chem. Soc. **75**, 839 (1935).
3) Beebe, R. A. und D. M. Young, J. Phys. Chem. **58**, 93 (1954).
4) Amberg, C. H., W. B. Spencer und R. A. Beebe, Canadian J. Chem. **33**, 305 (1955).
5) Bobleter, O. und H. Gruber, Kolloid-Z. **151**, 116 (1957).
6) Eucken, A., Energie- und Wärmeinhalt, 14. Kap., Hdb. d. Experimentalphysik (Wien), 8. Bd., 1. Teil (Leipzig 1929).
7) von Antropoff, A. und G. Lietz, Kolloid-Z. **133**, 76 (1953).
8) Beebe, R. A., J. Biscoe, W. R. Smith und C. B. Wendell, J. Am. Chem. Soc. **69**, 95 (1947).
9) Cremer, E. und R. Grüner, Z. physik. Chem. **196**, 319 (1951).
10) Barrer, R. M., Proc. Roy. Soc. A **161**, 476 (1937).
11) Beebe, R. A., M. H. Polley, W. R. Smith und C. B. Wendell, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2294 (1947).
12) Smith, W. R., R. A. Beebe, Ind. Eng. Chem. **41**, 1431 (1949).
13) Koller, S., Graphische Tafeln zur Beurteilung statistischer Zahlen. 3. Aufl. (Darmstadt 1953).
14) Eucken, A., Z. Elektrochem. **28**, 6 (1922).
15) Lorenz, R. und A. Landé, Z. Anorg. Chem. **125**, 47 (1922).
16) London, F., Z. physik. Chem. B **11**, 222 (1930).
17) Magnus, Z. physik. Chem. A **142**, 401 (1929).
18) Homfray, J. F., Z. physik. Chem. **74**, 129 (1910).
19) Cremer, E., Z. physikal. Chem. **196**, 196 (1950).
20) Zeldowitsch, J., Acta Physicochim. U.S.S.R. **1**, 961 (1934).
21) Cremer, E. und S. Flügge, Z. physik. Chem. B **41**, 453 (1938).
22) Halsey, G. und H. S. Taylor, J. Phys. Chem. **15**, 624 (1947).
22a) Cremer, E., Z. Elektroch. **56**, 439 (1952) und Seite 441, Fußnote [8]).
23) Fowler, R. H., Proc. Cambridge Phil. Soc. **31**, 260 (1935).
24) Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928).
25) Cremer, E., Österr. Chemiker-Z. **49**, 1 (1948).
26) Schilling, K., Mh. Chem. **77**, 134 (1947).

Aus dem Mannesmann-Forschungsinstitut G.m.b.H., Duisburg-Huckingen

Absorption und Streuung von Licht an Eisenoxyd-Aerosolen

Von Werner Pepperhoff und Cord Passow

Mit 1 Abbildung und 3 Tabellen

(Eingegangen am 1. Februar 1957)

Bei der Stahlerzeugung im Thomaskonverter treten erhebliche Mengen Eisenoxydrauch auf, die mit dem heißen Blasstrom aus der Konvertermündung herausgerissen werden. Nach elektronenmikroskopischen Untersuchungen besteht dieserRauch aus sehr kleinen kugelförmigen Teilchen, deren Durchmesser in dem Maße, wie die Schmelzentemperatur im Konverter im Laufe des Prozesses ansteigt, von etwa 20 mμ auf 100 mμ anwächst (1). In der heißen Konverterflamme liegt der Rauch im wesentlichen als Fe_3O_4 vor, während er nach Berührung mit der umgebenden Luft zu γ-Fe_2O_3 weiteroxydiert. Die Strahlung des heißen Konverterrauches, die zur Überwachung des basischen Windfrischens kontinuierlich gemessen wird (2), ändert sich während des Prozesses in charakteristischer Weise als Folge einer Zunahme der Rauchdichte, der das erwähnte Teilchenwachstum überlagert ist. Im Rahmen einer Untersuchung über die Strahlungseigenschaften des heißen Konverterrauches wurden die Absorptions- und Streuverhältnisse an Fe_3O_4-Aerosolen nach der Mieschen Theorie (3) streng berechnet (1). Da diese Rechnungsergebnisse von allgemeinerem Interesse sein dürften, zumal für stark absorbierende Stoffe nur relativ wenig Zahlenwerte vorliegen, sollen sie im folgenden mitgeteilt werden.

Der Energieverlust, den eine Lichtwelle beim Durchgang durch ein disperses System erleidet, setzt sich bekanntlich aus zwei Anteilen zusammen, einmal der eigentlichen Absorption, die eine Energieumwandlung in Körperwärme bewirkt, und zum anderen dem Energieverlust durch diffuse Zerstreuung. Für die Gesamtabsorptionskonstante des trüben Mediums (Absorption und Streuung) ergibt sich nach Mie (3):

$$k = N \frac{\lambda^2}{2\pi} Im \left[\sum_1^\infty \nu (-1)^\nu (\alpha_\nu - p_\nu) \right],$$

wobei N die Teilchenzahl pro Volumeneinheit und das Symbol Im angibt, daß von der eingeklammerten komplexen Größe nur der imaginäre Anteil zu nehmen ist. Die Glieder mit den Koeffizienten α_ν entsprechen den elektrischen, die Glieder mit p_ν den magnetischen Partialwellen. Die Gleichungen, nach denen die elektrischen und magnetischen Partialwellen berechnet werden, enthalten den Zylinderfunktionen ähnliche Funktionen mit den beiden Veränderlichen α und β. Während $x = \frac{2\pi\varrho}{\lambda}$ das die optischen Eigenschaften trüber Medien bestimmende Verhältnis Teilchenradius ϱ: Wellenlänge λ berücksichtigt, ist in $\beta = m \cdot \alpha$, wobei $m = inx$, der komplexe Brechungsindex des Materials, aus dem die Teilchen bestehen, enthalten. Die durch diffuse Zerstreuung verursachte scheinbare Absorption k' beträgt

$$k' = N \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_1^\infty \nu \frac{|\alpha_\nu|^2 + |p_\nu|^2}{2\nu + 1}$$

und die durch die eigentliche Absorption in den Teilchen selbst verlorene Energie k'' ist durch die Differenz

$$k'' = k - k'$$

bestimmt.

Die Berechnungen wurden für 3 verschiedene Teilchendurchmesser (2ϱ = 20, 50, 100 mμ) und 4 Wellenlängen (λ = 440, 500, 600, 700 mμ) durchgeführt. Die verwendeten optischen Konstanten sind in Tab. 1 wiedergegeben (4).

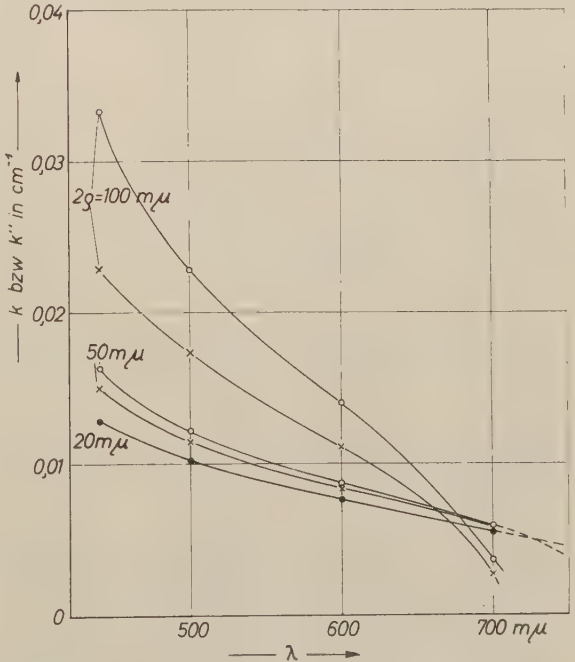


Abb. 1. Spektrale Absorption von k bzw. k'' von Fe_3O_4-Rauch (Konzentration: 1 mg/l)

Tabelle 1
Optische Konstanten des Fe_3O_4

λ	n	nx
440 mμ	2,46	0,69
500 mμ	2,42	0,60
600 mμ	2,42	0,55
700 mμ	2,42	0,45

Die in Tab. 2 mitgeteilten Werte enthalten neben den Koeffizienten a_ν und p_ν die Absorptionskonstanten für 1 Teilchen pro cm³. In Abb. 1 ist der spektrale Verlauf der Absorptionskonstanten für die Konzentration 1 mg Fe_3O_4 pro Liter dargestellt. Die durch Kreuze dargestellten Werte geben den Verlauf der wirklichen Absorption k'' wieder und die durch Kreise bezeichneten Werte das Spektrum der Gesamt-Lichtverluste k. Die Differenz zwischen diesen Kurven entspricht dann dem gestreuten Anteil, der bei den feinteiligsten Aerosolen ($2\varrho = 20$ mμ) so gering ist, daß die Kurven für k und k'' praktisch identisch sind. Während die Absorption im blauen Licht mit wachsendem Teilchendurchmesser stetig ansteigt, durchläuft sie im Roten ein Maximum, das für kürzere Wellenlängen erst bei gröberen Teilchen zu erwarten ist. Für kleinere Teilchen wird ein solches Maximum erst bei größeren Wellenlängen auftreten, wie die gestrichelte Fortführung der Kurven schematisch andeuten soll. Die Tatsache, daß die Absorptions-

Tabelle 2
Die Koeffizienten α_ν und p_ν und die Absorptionswerte für 1 Fe_3O_4-Teilchen pro cm³

λ [mμ]	a_ν	p_ν	k	k'	k''
		$2\varrho = 20$ mμ			
700	$a_1 = 0{,}000738 - i\,0{,}000153$		$1{,}19 \cdot 10^{-13}$	$0{,}44 \cdot 10^{-15}$	$1{,}19 \cdot 10^{-13}$
600	$a_1 = 0{,}001503 - i\,0{,}000291$		$1{,}67 \cdot 10^{-13}$	$0{,}57 \cdot 10^{-15}$	$1{,}66 \cdot 10^{-13}$
500	$a_1 = 0{,}002634 - i\,0{,}000549$ $a_2 = -0{,}000000 + i\,0{,}000004$	$p_1 = -0{,}000012 + i\,0{,}000008$	$2{,}23 \cdot 10^{-13}$	$0{,}80 \cdot 10^{-15}$	$2{,}22 \cdot 10^{-13}$
440	$a_1 = 0{,}003933 - i\,0{,}000888$ $a_2 = -0{,}000005 + i\,0{,}000005$	$p_1 = -0{,}000007 + i\,0{,}000016$	$2{,}80 \cdot 10^{-13}$	$1{,}54 \cdot 10^{-15}$	$2{,}78 \cdot 10^{-13}$
		$2\varrho = 50$ mμ			
700	$a_1 = 0{,}014517 - i\,0{,}002485$ $a_2 = -0{,}000063 + i\,0{,}000009$	$p_1 = -0{,}000117 + i\,0{,}000085$	$2{,}01 \cdot 10^{-12}$	$0{,}56 \cdot 10^{-13}$	$1{,}96 \cdot 10^{-12}$
600	$a_1 = 0{,}023659 - i\,0{,}004921$ $a_2 = -0{,}000141 + i\,0{,}000024$	$p_1 = -0{,}000435 + i\,0{,}000231$	$2{,}97 \cdot 10^{-12}$	$1{,}12 \cdot 10^{-13}$	$2{,}85 \cdot 10^{-12}$
500	$a_1 = 0{,}041292 - i\,0{,}009609$ $a_2 = -0{,}000336 + i\,0{,}000076$ $a_3 = 0{,}000001 - i\,0{,}000000$	$p_1 = -0{,}000931 + i\,0{,}000652$ $p_2 = 0{,}000001 - i\,0{,}000001$	$4{,}11 \cdot 10^{-12}$	$2{,}38 \cdot 10^{-13}$	$3{,}88 \cdot 10^{-12}$
440	$a_1 = 0{,}062596 - i\,0{,}016343$ $a_2 = -0{,}000728 + i\,0{,}000113$ $a_3 = 0{,}000003 - i\,0{,}000001$	$p_1 = -0{,}001775 + i\,0{,}001450$ $p_2 = 0{,}000004 - i\,0{,}000003$	$5{,}52 \cdot 10^{-12}$	$4{,}30 \cdot 10^{-13}$	$5{,}08 \cdot 10^{-12}$
		$2\varrho = 100$ mμ			
700	$a_1 = 0{,}093357 - i\,0{,}009259$ $a_2 = -0{,}002052 + i\,0{,}000301$ $a_3 = 0{,}000015 - i\,0{,}000002$	$p_1 = -0{,}005427 + i\,0{,}003136$ $p_2 = 0{,}000054 - i\,0{,}000022$	$0{,}99 \cdot 10^{-11}$	$0{,}23 \cdot 10^{-11}$	$0{,}76 \cdot 10^{-11}$
600	$a_1 = 0{,}192940 - i\,0{,}056616$ $a_2 = -0{,}004422 + i\,0{,}000805$ $a_3 = 0{,}000044 - i\,0{,}000007$	$p_1 = -0{,}012283 + i\,0{,}008777$ $p_2 = 0{,}000156 - i\,0{,}000099$	$3{,}80 \cdot 10^{-11}$	$0{,}78 \cdot 10^{-11}$	$3{,}02 \cdot 10^{-11}$
500	$a_1 = 0{,}305089 - i\,0{,}126389$ $a_2 = -0{,}011181 + i\,0{,}002158$ $a_3 = 0{,}000158 - i\,0{,}000028$ $a_4 = -0{,}000001 + i\,0{,}000000$	$p_1 = -0{,}029627 + i\,0{,}026454$ $p_2 = 0{,}000550 - i\,0{,}000401$ $p_3 = -0{,}000005 + i\,0{,}000003$	$6{,}18 \cdot 10^{-11}$	$1{,}47 \cdot 10^{-11}$	$4{,}72 \cdot 10^{-11}$
440	$a_1 = 0{,}479684 - i\,0{,}218126$ $a_2 = -0{,}020894 + i\,0{,}003654$ $a_3 = 0{,}000437 - i\,0{,}000034$ $a_4 = -0{,}000004 + i\,0{,}000001$	$p_1 = -0{,}053021 + i\,0{,}069951$ $p_2 = 0{,}001274 - i\,0{,}001219$ $p_3 = -0{,}000038 - i\,0{,}000026$	$9{,}03 \cdot 10^{-11}$	$2{,}85 \cdot 10^{-11}$	$6{,}17 \cdot 10^{-11}$

konstanten im Wellenlängenbereich zwischen 680 und 690 mμ von der Teilchengröße nahezu unabhängig sind, erlaubt eine einfache Rauchmengenbestimmung auf Grund von Absorptionsmessungen. Voraussetzung hierfür ist lediglich die Gültigkeit des Beerschen Absorptionsgesetzes, d. h. die Forderung einer hinreichenden Verdünnung, so daß Mehrfachstreuungen weitgehend ausgeschlossen sind.

Über die Richtungsabhängigkeit des am Rauch gestreuten Lichtes und die dabei auftretenden polarisierten Anteile gibt Tab. 3 Auskunft. Die Werte gelten für $\lambda = 440$ mμ und sind auf die Intensität 1 für 0° (der Lichteinfallsrichtung entgegengesetzt) bezogen.

Tabelle 3

Richtungsabhängigkeit der Streustrahlung an Fe_3O_4-Aerosolen ($\lambda = 440$ mμ)

p = polarisierter Anteil, ges. = Gesamtstreustrahlung = polarisiertes + natürliches Licht

Grad	$2\varrho = 20$ mμ		$2\varrho = 50$ mμ		$2\varrho = 100$ mμ	
	p.	ges.	p.	ges.	p.	ges.
0	0	1,00	0	1,00	0	1,00
20	0,06	0,94	0,06	0,94	0,07	0,95
45	0,25	0,75	0,26	0,76	0,32	0,80
70	0,45	0,56	0,48	0,59	0,63	0,72
90	0,50	0,50	0,55	0,55	0,74	0,76
110	0,44	0,56	0,48	0,63	0,68	1,00
135	0,26	0,76	0,28	0,88	0,47	1,44
150	0,13	0,89	0,14	1,04	0,21	1,81
160	0,07	0,97	0,07	1,13	0,10	1,97
180	0	1,01	0	1,19	0	2,08

Zusammenfassung

Das Absorptions- und Streuverhalten von Fe_3O_4-Rauch, der bei der Stahlerzeugung im Thomaskonverter in größeren Mengen auftritt, wird nach der Mieschen Theorie streng berechnet. Die Werte für die Absorptions- und Extinktionskonstanten sowie für die Richtungsabhängigkeit der Streustrahlung werden für Rauchteilchendurchmesser von 20 bis 100 mμ mitgeteilt.

Schrifttum

1) Pepperhoff, W. und C. Passow, Arch. Eisenhüttenwesen (im Druck).

2) Wever, F., W. Koch, H. Höfermann, H. Knüppel, K. E. Mayer und G. Wiethoff, Stahl u. Eisen, **75**, 549/59 (1955).

3) Mie, G., Ann. Phys. **25**, 372/455 (1908).

4) Landolt-Börnstein, Physikal.-Chem. Tabellen 1. Erg.-Bd., S. 482 (Berlin 1927).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Debrecen (Ungarn)

Neuere prinzipielle Bemerkungen zur heterogenen Reaktionskinetik

III. Teil: Weitere Untersuchungen über die Eigenschaften der Übergangsschichten an fest-flüssigen Phasengrenzen

Von L. Imre

Mit 8 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 21. Januar 1957)

In der ersten Arbeit dieser Serie (1) wurde vom Verf. u. a. darauf hingewiesen, daß an der Phasengrenze von Systemen, die aus Ionenkristallen und Ionenlösungen bestehen, die mit Aktivierungsenergie verbundenen Austauschvorgänge nicht im Sinne der einfachen monomolekularen Reaktionen verlaufen, sondern derart, daß ihre spezifische Geschwindigkeit zunächst einen extrem hohen Wert annimmt, um dann (meistens schon in einigen Minuten) in den normalen, der Aktivierungsenergie entsprechenden Zahlenwert überzugehen. Dieses Verhalten wurde in dem Sinne ausgelegt, daß die an die feste Oberfläche aufprallenden Ionen – halbwegs noch in solvatisiertem Zustande – dort aperiodisch-anharmonische Schwingungen durchführen, deren Zeitdauer nicht unendlich gering zu sein braucht im Vergleich zu den Brownschen Bewegungen, und denen zufolge an der Phasengrenze Übergangsschichten entstehen können, die gewissermaßen ähnliche Eigenschaften aufweisen wie die stationären Zwischenprodukte in der gewöhnlichen Reaktionskinetik.

Die inzwischen gesammelten Erfahrungen haben den Verfasser in der Auffassung gefestigt, daß solche stationären Übergangsschichten eine ganz ausschlaggebende, bisher übersehene Rolle spielen können bei den verschiedensten heterogenen Reaktionen, wie z. B. Kristallwachstum, Mischkristallbildung, Umkristallisation, Keimbildung, Korrosion, Katalyse u. a. Mit Rücksicht auf die große wissenschaftliche und technische Bedeutung solcher Prozesse scheint es nun angebracht, systematische und ausgedehnte Studien darüber anzustellen, wie man unter Berücksichtigung der Existenz von stationären Grenzschichten in dem Verständnis heterogener

Vorgänge überhaupt weiterkommt. Vor allen Dingen scheint es aber nötig, die allgemeinen Eigenschaften von Übergangsschichten der erwähnten Art mathematisch etwas genauer zu analysieren, als es in der ersten diesbezüglichen Arbeit des Verfassers geschah.

Beide Probleme sollen hier am Beispiel von Metalloberflächen in Angriff genommen werden, schon mit Rücksicht auf die hervorragende Bedeutung fester Metalle in der heterogenen Katalyse. Wie in den früheren Arbeiten des Verf.s sollen – vom Standpunkte des Experimentierens – auch in den hier dargestellten Untersuchungen die radioaktiven Meßmethoden den Vorrang beibehalten.

1. Experimentelle Anzeichen für die Existenz von Übergangsschichten an der Phasengrenze zwischen festen Metallen und Ionenlösungen

An der Oberfläche von metallischem Silber verläuft die Austauschreaktion (zwischen den radioaktiven $^{110}Ag^+$-Ionen einer wässerigen Lösung und den gewöhnlichen – nichtradioaktiven – Atomen des Silberbleches) nach den bisherigen Erfahrungen des Verf.s mit sehr geringer (kaum meßbarer) Aktivierungsenergie. Im Sinne der in der Einleitung dargestellten allgemeinen Zusammenhänge sollte man also von vornherein erwarten, daß in diesem System die Austauschreaktion im wesentlichen sich als eine Reaktion erster Ordnung beschreiben läßt. Diese Erwartung wurde dann auch gerechtfertigt, wie es aus den experimentellen Angaben der Tab. 1 und den darauf bezogenen folgenden Rechnungen hervorgeht.

Der Verf. und seine Mitarb. konnten schon früher nachweisen (2), daß in dem Falle, daß die Aktivierungsenergie der Austauschreaktion sehr gering ist oder praktisch den Wert null besitzt, der kinetische Verlauf des betreffenden Prozesses im wesentlichen der bekannten Nernstschen heterogen-kinetischen Gleichung entspricht. Eine Abweichung von der Nernstschen Gleichung gibt es dann nur in dem Sinne, daß, während die Nernstsche Gleichung eine konstante Gleichgewichtskonzentration (C_0) enthält, in die kinetische Gleichung der Austauschreaktion diejenige Ionenkonzentration (C_0^*) eingetragen werden muß, die der jeweiligen Menge (x) der schon eingetauschten (radioaktiven) Ionen der festen Oberfläche das Gleichgewicht hält, entsprechend der nachfolgenden Beziehung:

$$C_0^* = \frac{1}{V} \cdot K x .$$

Dabei bedeutet V das Volumen der Lösung und K den Koeffizienten der Gleichgewichtsverteilung zwischen Lösung und fester Oberfläche. Dementsprechend gestaltet sich die kinetische Gleichung folgendermaßen:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D \cdot \Delta F}{\Delta l} \cdot \left(\frac{y}{V} - \frac{K x}{V} \right), \qquad [1]$$

wobei D = Diffusionskoeffizient der sich austauschenden Ionen (in der flüssigen Phase), ΔF = Oberflächengröße der festen Phase, Δl = Dicke der an die feste Wand adhärierenden Flüssigkeitsschicht, y = Menge der im Austausch befindlichen (radioaktiven) Ionen in der Lösung vom Volumen V um den willkürlichen Zeitpunkt t herum. Setzt man (wie es üblich ist) die ganze Menge der im ganzen System befindlichen radioaktiven Ionenart gleich eins ($x + y = 1$), so ergibt sich die nachstehende Form der kinetischen Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D \cdot \Delta F}{\Delta l} \cdot \frac{1}{V} [1 - (1 + K) x]$$

mit folgender Lösung (wenn zur Zeit $t = 0$ die Menge von x den Wert null beträgt):

$$x = \frac{1}{1 + K} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-(1 + K) \cdot \frac{D \cdot \Delta F}{\Delta l} \cdot \frac{1}{V} \cdot t \right] \right\}. \qquad [2]$$

Die in der dritten Kolonne der Tab. 1 befindlichen Daten wurden mit Hilfe von dieser Gleichung [2] berechnet, indem man folgende Angaben zugrundelegte:

$D = 4{,}8 \cdot 10^{-4}$ cm²/min ; $\Delta F = 7{,}56$ cm²
$K = 0{,}124$; $\Delta l = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ cm.

Tabelle 1

Austausch von radioaktiven Silber($^{110}Ag^+$-)Ionen an der Oberfläche von metallischem Silber. Oberflächengröße des Silberbleches: 7,56 cm²;
$V = 20$ ccm; Temperatur: 25° C

Zeit (t) in Minuten	Menge (x) des radioaktiven Silbers ($^{110}Ag^+$) in der festen Wand		Bemerkung
	experimentell gefunden	berechnet	
5	0,42	0,39	
7,5	0,51	0,516	
10,0	0,59	0,605	
12,5	0,70	0,68	
20,0	0,78	0,80	
25,0	0,825	0,84	$x_\infty = 0{,}89$
40,0	0,85	0,887	$K = 0{,}124$
60,0	0,875	0,889	
80,0	0,88	0,89	

Wie man sieht, entspricht die Gl. [2] den experimentellen Tatsachen nicht nur hinsichtlich des Grundcharakters der Reaktion (nämlich einer Reaktion erster Ordnung), sondern es wird durch diese Gleichung [2] auch der Absolutwert der Reaktionsgeschwindigkeit – wenigstens in erster Näherung – richtig erfaßt. Die experimentell gefundenen Zahlenwerte bleiben zwar in den lang dauernden Versuchen etwas hinter den theoretisch berechneten zurück (und dies ist wohl ein Zeichen dafür, daß die Austauschreaktion doch auch in diesem System einen geringen Betrag an Aktivierungsenergie beansprucht), doch ist die Abweichung von der Nernstschen Gl. [2] hier noch ziemlich belanglos.

Als Vergleich mit den w. u. folgenden Erörterungen mögen hier die Daten der Tab. 1 auch graphisch dargestellt werden (Abb. 1), im Sinne von Gl. [1] und [2]; es ist zu sehen, daß diese Abb. keine wesentliche Ab-

weichung von der theoretischen (Nernstschen) Gleichung aufweist. (Abgesehen von den langdauernden Versuchen, über die schon oben eine Bemerkung gemacht worden ist.)

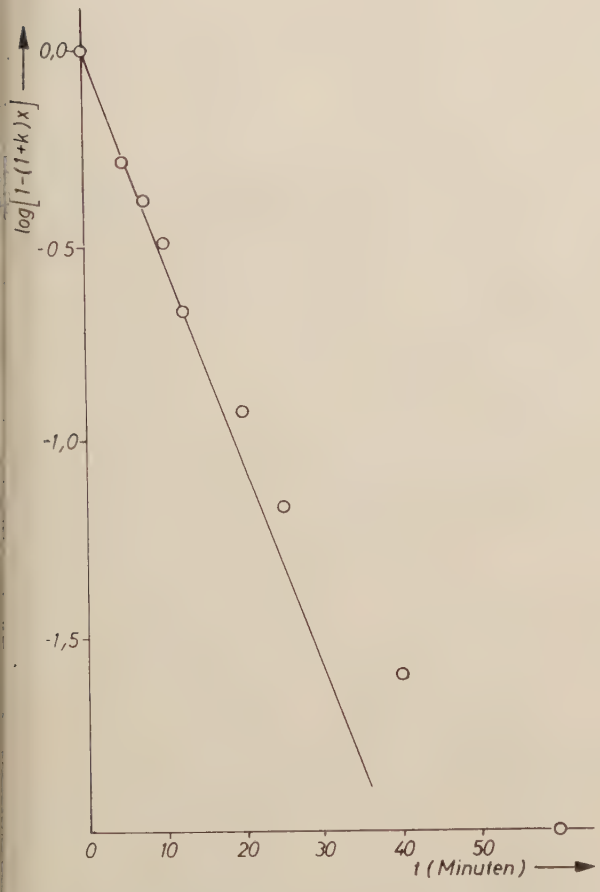


Abb. 1. Geschwindigkeit der Austauschreaktion von $^{110}Ag^{+}$-Ionen an metallischem Silber

Es wurde nun aber nicht mehr eine so annehmbare Übereinstimmung gefunden bei denjenigen Versuchen, die sich auf den Austausch von radioaktivem Gold ($^{198}Au^{+++}$) an metallischem Gold bezogen. Ein Teil der Resultate dieser Versuche ist in Abb. 2 graphisch dargestellt. Die gestrichelte Linie in dieser Figur entspricht der theoretischen Gl. [1]. Wie man sieht, beginnt der Austauschprozeß tatsächlich mit der theoretischen (auf Grund der Nernstschen klassischen Theorie zu erwartenden) Geschwindigkeit, aber in einigen Minuten nimmt die Geschwindigkeit bis zu einem Wert ab, der dann endgültig (bis zum Erreichen des Austauschgleichgewichtes) bestehen bleibt. Diese herabgeminderte Geschwindigkeit beträgt etwa den 6. Teil der maximalen (Nernstschen) anfänglichen Geschwindigkeit. (Spezifische Geschwindigkeit etwa 0,34 min^{-1} anstatt 1,96 min^{-1}.) Eine ähnliche Erscheinung wurde auch bei der Adsorption der radioaktiven Silber ($^{110}Ag^{+}$-) Ionenart an metallischem Platin beobachtet (Abb. 3). In diesem System zeigte sich die anfängliche (der Gl. [1] entsprechende) Geschwindigkeit – welche im Sinne der gestrichelten Linie in Abb. 3 mit einem einfachen monomolekularen Prozeß gleichbedeutend gewesen wäre – etwa 3,5mal größer als die Geschwindigkeit des (in

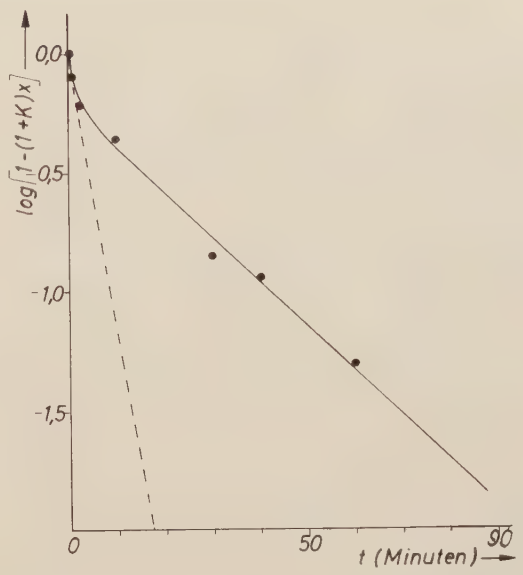


Abb. 2. Geschwindigkeit der Austauschreaktion von $^{198}Au^{+++}$-Ionen an metallischem Gold

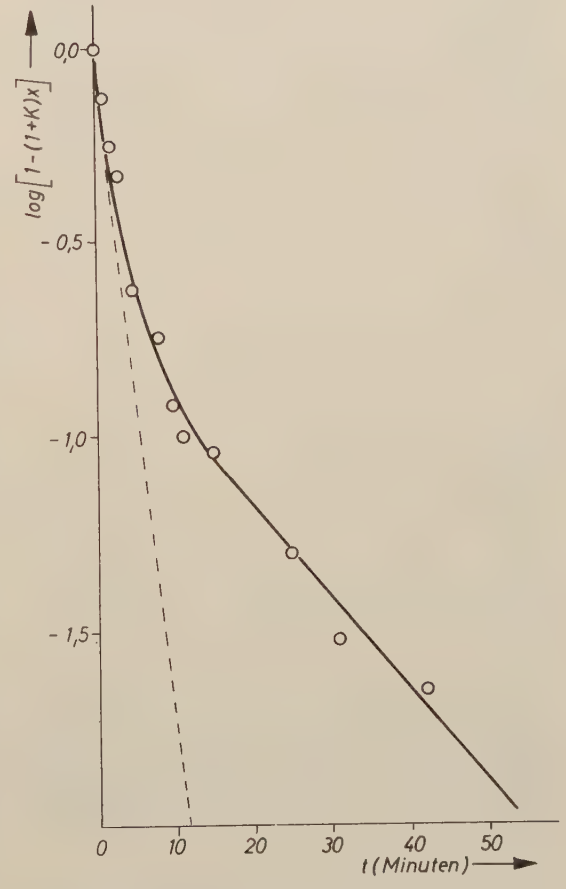


Abb. 3. Geschwindigkeit der Adsorption von $^{110}Ag^{+}$-Ionen an metallischem Platin. (ΔF = 6,8 cm^2; V = 24 ccm; p_H = 4; Temperatur = 289° K)

Abb. 3 mit ausgezogener Linie dargestellten) Hauptteils des Vorganges. (Spezifische Geschwindigkeit etwa 0,53 anstatt 1,74 min^{-1}.)

Es dürfte nicht uninteressant sein zu erwähnen, wie sich diese anfängliche Abnahme der spezifischen Geschwindigkeit in etwas komplizierteren heterogenen Systemen zeigt. In gewissen, auf die Kinetik der Korrosion bezüglichen Untersuchungen wurden im Institut des Verf. u. a. folgende Versuche durchgeführt (3): In die Lösung von radioaktiven Silber ($^{110}Ag^+$-)Ionen wurde je ein Blech metallischen Platins bzw. Silbers (von je 6,5 cm^2 Oberflächengröße) eingetaucht, und es wurde nun beobachtet, mit welcher Geschwindigkeit das radioaktive Silber an der Oberfläche des Platins bzw. des Silbers ausfällt (infolge von Adsorption bzw. Austauschreaktion). Diese Geschwindigkeit war verschieden und hing u. a. auch davon ab, ob die beiden Metallbleche miteinander metallisch verbunden waren oder nicht. An dieser Stelle möge nur über diejenigen Versuche berichtet werden, bei denen keine solche metallische Verbindung vorhanden war. Die Lösungen wurden bei 298° K lebhaft gerührt, um eine gut definierte Dicke (Δl) der Nernst-Brunnerschen Adhäsionsschicht der Flüssigkeit zu sichern; nach Ablauf der vorgesehenen Versuchsdauer wurden die Bleche aus den Lösungen gehoben, die anhaftenden Flüssigkeitsspuren abtropfen gelassen, wobei die letzten Spuren vom Rande des Bleches noch mit einem Stückchen Filterpapier abgewischt wurden. Dann wurde die Radioaktivität der daraufhin getrockneten Bleche in üblicher Weise (mit Hilfe von G.M.-Zählrohren) gemessen. Die Resultate sind in Abb. 4 graphisch dargestellt. Es ist recht auffallend, daß das Ausmaß der Adsorption an der Platinoberfläche ein Maximum erreicht, um dann wieder abzunehmen, während sich an der Silberoberfläche ein monoton zunehmender Oberflächenprozeß beobachten läßt (bis zum Erreichen eines definierten Gleichgewichtswertes).

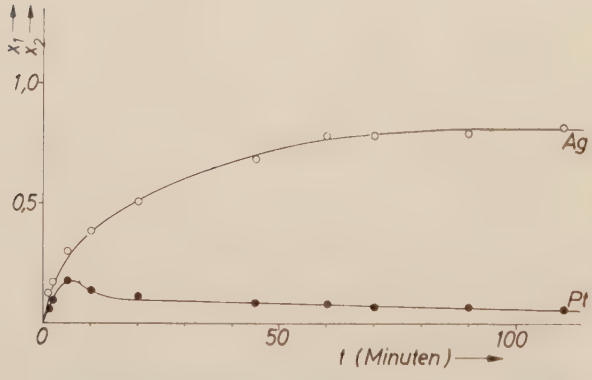


Abb. 4. Gleichzeitige Ausfällung von $^{110}Ag^+$-Ionen an metallischem Silber und Platin. ($\Delta F = 6{,}5\ cm^2$; $p_H = 4$; $V = 24$ ccm; Temperatur = 289° K)

Nimmt man an, die Nernstsche Gl. [1] sei gültig für die an beiden Metallflächen vor sich gehenden Ausfällungsprozesse, dann kommt man zu folgendem System von Differentialgleichungen als denjenigen, die geeignet erscheinen, die beschriebenen Effekte exakt darzustellen:

$$\frac{dx_1}{dt} = \frac{D \cdot \Delta F}{\Delta l} \cdot \frac{1}{V} [1 - (1 + K_1)\, x_1]$$

$$\frac{dx_2}{dt} = \frac{D \cdot \Delta F}{\Delta l} \cdot \frac{1}{V} [1 - (1 + K_2)\, x_2], \qquad [3]$$

worin K_1 bzw. K_2 die Verteilungskoeffizienten der radioaktiven $^{110}Ag^+$-Ionenart bedeuten im System Ag/Ag^+ bzw. Pt/Ag^+. In besonderen Versuchen wurde der Zahlenwert dieser Koeffizienten folgendermaßen bestimmt:

$$K_1 = 0{,}173; \qquad K_2 = 1{,}35.$$

Das Gleichungssystem [3] selbst hat die nachstehende Lösung:

$$x_1 = (x_1)_\infty + A_1 \cdot e^{-\alpha t} + A_2 \cdot e^{-\beta t}$$

$$x_2 = (x_2)_\infty + B_1 \cdot e^{-\alpha t} + B_2 \cdot e^{-\beta t}, \qquad [3a]$$

wobei A_1, A_2, B_1, B_2 Konstanten sind, von deren näherer Analyse hier abgesehen werden möge, während den Konstanten α und β folgende Zahlenwerte zukommen:

$$\alpha \quad \frac{D \cdot \Delta F}{2V \cdot \Delta l} \cdot \{(1 + K_1) + (1 + K_2) + \sqrt{[(1 + K_1) - (1 + K_2)]^2 + 4}\}$$

$$\beta \quad \frac{D \cdot \Delta F}{2V \cdot \Delta l} \cdot \{(1 + K_1) + (1 + K_2) - \sqrt{[(1 + K_1) - (1 + K_2)]^2 + 4}\}$$

Wie es ersichtlich ist, beträgt die Summe der beiden Geschwindigkeitsgrößen:

$$\alpha + \beta = \frac{D \cdot \Delta F}{\Delta l} \cdot \frac{1}{V} \cdot (2 + K_1 + K_2),$$

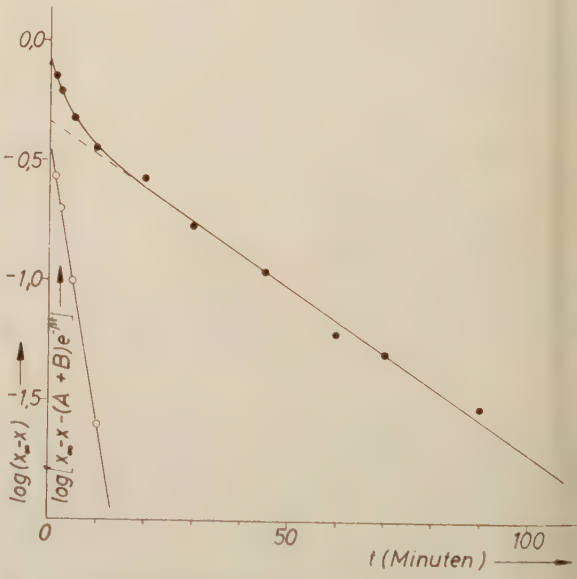


Abb. 5. Geschwindigkeit der gemeinschaftlichen Ausfällung von $^{110}Ag^+$-Ionen an metallischem Silber und Platin

das heißt unter Zugrundelegung der oben angeführten Daten:

$$(\alpha + \beta)_{theor} = 0{,}26\ min^{-1}.$$

Um die Richtigkeit dieses theoretischen Zahlenwertes zu kontrollieren, haben wir die experimentellen Resultate auch im Sinne von Gl. [3a] dargestellt. Die graphische Analyse der so erhaltenen Abb. 5 hat nun die folgende Zahl geliefert:

$$(\alpha + \beta)_{exp} = 0{,}29\ min^{-1}.$$

Dieser Zahlenwert stimmt – innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen – mit dem theoretischen über-

ein. Berechnet man aber die Zahlenwerte von α und β für sich allein – ebenfalls auf Grund der oben angegebenen Nernstschen Gleichungen –, so bekommt man Abweichungen von dem Experiment, und zwar in dem Sinne, daß der theoretische Wert von α merklich niedriger (4), derjenige von β aber beträchtlich höher liegt als der experimentell gefundene:

$$(\alpha)_{\text{theor}} = 0{,}20\ \text{min}^{-1}\ ; \qquad (\alpha)_{\text{exp}} = 0{,}26\ \text{min}^{-1}$$
$$(\beta)_{\text{theor}} = 0{,}06\ \text{min}^{-1}\ ; \qquad (\beta)_{\text{exp}} = 0{,}03\ \text{min}^{-1}\ .$$

Diese Abweichung kommt daher, daß am Anfang des Prozesses die maximale (Nernstsche) spezifische Geschwindigkeit vorhanden ist und für den Zahlenwert von α gerade diese anfängliche (maximale) Geschwindigkeit maßgebend ist. Im späteren Laufe des Vorganges dagegen ist die Sache so, daß an der Oberfläche des einen Metalls (des Platins) sich allmählich die verminderte spezifische Geschwindigkeit ausbildet, und deshalb wird der experimentelle Zahlenwert von β (der ja aus den Daten der länger dauernden Versuche abgeleitet wurde) geringer als der nach der Nernstschen Gleichung zu erwartende Wert. Die Abnahme der spezifischen Geschwindigkeit bringt gleichzeitig auch die merkwürdige Erscheinung mit sich, daß die mit schnellem anfänglichen Anlauf am Platin adsorbierten $^{110}Ag^{+}$-Ionen nachträglich teilweise zur Silberoberfläche hinüberwandern. Nun läßt sich aber diese Hinüberwanderung [die übrigens auch in der Elektrolyse radioaktiver Substanzen beobachtet werden kann (2, 5)], mit Hilfe der Nernstschen Theorie gar nicht ausdrücken.

Die oben beschriebenen Erfahrungen stimmen im wesentlichen mit früheren Beobachtungen überein, auf die der Verfasser gelegentlich der Analyse von Erscheinungen an Ionenkristallen schon hingewiesen hat und zu deren Erklärung einiges schon beigetragen zu haben glaubt. Die diesbezügliche grundlegende Idee des Verfassers besteht in der Annahme, daß sich an der Phasengrenze adsorbierte Ionenschichten von Übergangscharakter ausbilden können, und zwar so, daß der stationäre Zustand dieser Übergangsschichten nicht nur von der Lebensdauer der einzelnen, halbwegs noch solvatisierten Ionengebilde abhängt, sondern auch von der dynamischen Struktur der ganzen Oberfläche als einer statistischen Vielfältigkeit. Die mathematische Entwicklung dieser Vorstellung möge nun im nächsten Abschnitt erfolgen.

2. Theoretische Betrachtungen über das Zustandekommen von Übergangsschichten an fest-flüssigen Phasengrenzen

Versucht man die vorangehend festgestellten experimentellen Tatsachen theoretisch zu verstehen, so scheint es vor allen Dingen nötig, diejenige Nernstsche Annahme, nach welcher die von der Lösung her in die Grenzschicht gelangenden Ionen (bzw. Molekeln) dort unendlich schnell einen stationären Zustand erreichen, einer gewissen Revision zu unterziehen. Diese Auffassung bedarf offenbar einer Modifizierung in dem Sinne, daß der Prozeß, in dem das stoßende Ion seine Energie an die feste Wand überträgt, im allgemeinen oder zumindesten sehr oft eine verhältnismäßig lange Zeit beanspruchen kann. Es ist naheliegend, daran zu denken, daß je eine Begegnung des stoßenden Ions mit der festen Oberfläche aus einer ganzen Reihe von Schwingungen bestehen kann, die z. B. in der Art von aperiodisch-anharmonischen Schwingungen aufeinander folgen. (Aperiodisch-longitudinale Schwingungen, deren Fortschreitungslinie senkrecht zur Oberfläche gerichtet ist). Eine solche Auffassung ist um so wahrscheinlicher, als die Schwingungsfrequenz der ursprünglich solvatisierten Ionen im allgemeinen bedeutend geringer angenommen werden muß als die Hauptfrequenz der „trockenen" Ionen des Gitters; und so kann am Anfang der Wechselwirkung nur eine sehr schwache Kopplung zustandekommen zwischen dem stoßenden Ion (als einem linearen Oszillator) und den Gitterbestandteilen (als Resonatoren). Andererseits ist eine solche schwache Kopplung ungünstig für die Energie-Übergabe; demzufolge wird die Annäherung des stoßenden Ions an die endgültige Gleichgewichtslage verhältnismäßig langsam oder zumindestens nicht „unendlich schnell" erfolgen.

Die Richtigkeit dieser Vorstellungen kann auch mit Hilfe von mathematischen Methoden kontrolliert werden, wie dies vom Verfasser l. c. nachgewiesen wurde. Die Gleichung der angenommenen aperiodisch-anharmonischen Schwingungen läßt sich wie folgt angeben:

$$r = A' \cdot \exp\left(-\frac{1{,}5\,\pi\eta R}{m}\cdot t\right)\cdot\cos\left[\frac{1}{2}\sqrt{\frac{4\varkappa}{m}-\left(\frac{3\,\pi\eta R}{m}\right)^2}\cdot t\right]$$
$$-A''\cdot\exp\left(-\frac{3\,\pi\eta R}{m}\cdot t\right)\cdot\cos\left[\sqrt{\frac{4\varkappa}{m}-\left(\frac{3\,\pi\eta R}{m}\right)^2}\cdot t\right], \quad [5]$$

wo r = Entfernung des schwingenden Ions von der Gleichgewichtslage der (ohne Austausch gedachten, bzw. vor dem eigentlichen Austausch vorhandenen) Wechselwirkung mit der festen Oberfläche (indem die positive Richtung der r-Koordinate in das Innere der Lösung zeigt), η = die innere Reibung der Lösung in der unmittelbaren Nähe der festen Wand, R bzw. m = Radius bzw. Masse des schwingenden Ions, $\varkappa$ = Kraftkonstante bezüglich der harmonischen Komponente der Wechselwirkung zwischen der festen Oberfläche und dem stoßenden Ion, A' und A'' = maximale Amplitude der harmonischen bzw. der anharmonischen Komponente der Schwingungen. Die zeitliche Abnahme der resultierenden Amplitude bedeutet diejenige Geschwindigkeit (f'), mit welcher sich das stoßende Ion der Gleichgewichtslage nähert. Nimmt man an, daß die anharmonische Komponente gering sei im Verhältnis zur harmonischen, so kann man mit folgender Näherung rechnen:

$$f' \approx -\frac{1{,}5\,\pi\eta R}{m}\cdot\left(1-2\,\frac{A''}{A'}\right)\cdot r = -a_1 r. \quad [5a]$$

Es möge nun zunächst einmal angenommen werden, die in Gl. [5a] ausgedrückte Geschwindigkeit sei so

groß, daß sich daneben die Brownschen Bewegungen vernachlässigen lassen und auch sonst keinerlei andersartigen Bewegungen maßgebend in Frage kommen. Dann läßt sich die zeiteinheitlich erfolgende Konzentrationsänderung in einer willkürlichen Entfernung (r) etwa folgendermaßen berechnen.

Mit Hilfe von Ebenen, die parallel zur Oberflächenwand laufen – und zwar in einer Entfernung $\left(r - \frac{1}{2}\cdot dr\right)$ bzw. $\left(r + \frac{1}{2}\cdot dr\right)$ – soll ein Raumteil mit der Dicke (dr) abgegrenzt werden. In einen über je 1 cm² Grundfläche liegenden Anteil dieses abgegrenzten, schmalen Raumgebietes strömt durch die in der Entfernung $\left(r + \frac{1}{2}\cdot dr\right)$ liegende Grenzebene zeiteinheitlich die folgende Ionenmenge hindurch:

$$\left[\frac{\partial n}{\partial r}\cdot\left(-\frac{dr}{dt}\right)\right]_{r+\frac{1}{2}dr},$$

wenn die Zahl der im Volumenelement $dV = 1 \cdot dr$ befindlichen Ionen mit dn bezeichnet werden soll, während $\left(-\frac{dr}{dt}\right)$ selbstverständlich die oben mit $(-f')$ bezeichnete Vektorgröße bedeutet in der Entfernung $\left(r + \frac{1}{2}\cdot dr\right)$. Zur selben Zeit strömt aus demselben elementaren Raumteil durch die in der Entfernung $\left(r - \frac{1}{2}\cdot dr\right)$ liegende Grenzebene die nachstehende Ionenmenge hindurch:

$$\left[\frac{\partial n}{\partial r}\left(-\frac{dr}{dt}\right)\right]_{r-\frac{1}{2}dr}.$$

Die in der Ionenzahl in der Zeiteinheit erfolgende Änderung beträgt also den untenstehenden Wert:

$$\left[\frac{\partial(dn)}{\partial t}\right]_r = \left(\frac{\partial n}{\partial r}\cdot f'\right)_{r-\frac{1}{2}dr} - \left(\frac{\partial n}{\partial r}\cdot f'\right)_{r+\frac{1}{2}dr}.$$

Diese Änderung erfolgt in je einem Raumteil von der Größe $dV = 1 \cdot dr$; auf je 1 ccm umgerechnet heißt das:

$$\frac{1}{dr}\left[\frac{\partial(dn)}{\partial t}\right]_r = \frac{1}{dr}\left[\left(\frac{\partial n}{\partial r}\cdot f'\right)_{r-\frac{1}{2}dr} - \left(\frac{\partial n}{\partial r}\cdot f'\right)_{r+\frac{1}{2}dr}\right].$$

Da nun aber dem Differentialkoeffizienten $\left(\frac{\partial n}{\partial r}\right)$ in diesem Falle die Bedeutung einer Konzentration (c) zukommt, so ist die letzte Beziehung gleichbedeutend mit folgendem Ansatz:

Änderung der Ionenzahl pro ccm pro sec

$$-\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r = -\frac{\partial}{\partial r}(f'c) + \frac{\partial}{\partial r}(fc) \qquad [6]$$

wenn $f = -f' = a_1$. (Dabei ist $a_1 > 0$.)

All dies gilt nur dann, wenn angenommen wird, daß die stoßenden Ionen keinerlei andere Bewegungen ausführen als eben nur die oben erwähnten aperiodisch-anharmonischen Schwingungen. Indessen kann diese Annahme offenbar nicht mehr streng aufrechterhalten bleiben, wenn die Dämpfung der Schwingungen nur mäßig schnell erfolgt (z. B. infolge der oben erwähnten schwachen Kopplung); in diesem Falle muß schon auch die Geschwindigkeit der Brownschen Bewegungen bzw. die dadurch bedingte Diffusion mitberücksichtigt werden. Außerdem ist zu beachten, daß die Oberflächenprozesse meist reversibel verlaufen, was eben soviel bedeutet – vom Standpunkte der hier entwickelten Theorie –, daß die an der Reaktion teilnehmenden Ionen auch dem Vektor f entgegengesetzte Bewegungen in beträchtlichem Ausmaße durchführen. Zunächst möge hier der Beitrag der Diffusion erörtert werden.

Zu diesem Zweck stelle man sich vor, in einem willkürlichen Zeitpunkt des Oberflächenprozesses seien die Wechselwirkungskräfte, denen zufolge der Vorgang mit der oben diskutierten Geschwindigkeit (fc) verlief, plötzlich vernichtet. Die schon vorhandenen Konzentrationsunterschiede in den verschiedenen Punkten des Kraftfeldes, welches sich bis zur Reichweite (r_∞) erstreckt und als plötzlich wegfallend gedacht wird, würden sich nun allmählich ausgleichen im Sinne der gewöhnlichen Diffusionsgleichung:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\cdot\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}. \qquad [6a]$$

Der in Gl. [6a] ausgedrückte Diffusionsvorgang ist aber offenbar auch dann vorhanden, wenn die Oberflächenkräfte (Adsorptionskräfte usw.) wirksam sind. Die tatsächliche Konzentrationsänderung erhält man also in der Weise, indem man die rechten Seiten von Gl. [6] und [6a] miteinander kombiniert:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r = D\cdot\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r}(fc). \qquad [7]$$

(D = Diffusionskoeffizient in bezug auf die schmale Flüssigkeitsschicht, in welcher die aperiodisch-anharmonischen Schwingungen der stoßenden, halbwegs noch solvatisierten Ionen erfolgen.) Aus den w. u. folgenden Erörterungen wird sich herausstellen, daß diese Form von Gl. [7] auch dann beibehalten werden kann, wenn man mit der Reversibilität des Oberflächenprozesses rechnet, nur muß man dann unter dem Symbol D nicht den gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten verstehen, sondern eine besondere Art von „effektivem Diffusionskoeffizienten" (D_e). Dieser letztere soll w. u. scharf definiert werden; zwecks Vermeidung von Wiederholungen möge aber schon hier die verallgemeinerte kinetische Gleichung zur Diskussion gestellt werden:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_r = D_e\cdot\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r}(fc). \qquad [7a]$$

Der wesentliche Inhalt von Gl. [7a] soll in der vorliegenden Arbeit in zweierlei Weise mit der Erfahrung verglichen werden:

a) Es sollen die Bedingungen, unter denen die Gesamtheit der schwingenden, halbwegs noch solvatisierten Ionen als Übergangsschicht von Grenzflächenionen einen stationären Zustand erreicht, untersucht werden, mit inbegriffen die Diskussion der kinetischen Bedeutung eines solchen stationären Zustandes.

b) Es soll die Frage erörtert werden, wie sich die Übergangsschicht von Ionen dem stationären Zustand nähert; anschließend soll die Kinetik des ganzen Oberflächenprozesses analysiert werden.

Was nun das Problem a) anbelangt, so ist sofort einzusehen, daß für den extremalen stationären Zustand, nämlich für das endgültige Gleichgewicht der Übergangsschicht, die nachstehende Gleichung bestehen

muß:

$$D_e \cdot \frac{\partial c}{\partial r} - f'c = b \quad \text{oder} \quad D_e \cdot \frac{\partial c}{\partial r} + a_1 rc = b, \quad [8]$$

wo b eine unbestimmte Integrationskonstante ist. Anstelle von Gl. [8] läßt sich auch folgendes schreiben:

$$\frac{\partial c}{\partial r} + arc = b, \quad [9]$$

wenn

$$a = a_1/D_e .$$

Die Lösung von Gl. [9] lautet folgendermaßen (6):

$$c = \exp\left(-\frac{ar^2}{2}\right) \cdot \left[C + br \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r^{2\nu}\right], \quad [10]$$

(C = unbestimmte Integrationskonstante). Wie aus den w. u. folgenden Rechnungen hervorgehen wird, ist $b > 0$, und dies bedeutet soviel, daß die Konzentration c an irgendwelcher (von null verschiedener) Stelle $(r)_m$ ein Maximum erreicht, um dann wieder abzunehmen. Es existiert also in der Übergangs-Ionenschicht eine Energieschwelle, und das Vorhandensein dieser Energieschwelle bedeutet eine Reaktionshemmung für die gegen die feste Wand hinströmenden Ionen in dem schmalen Gebiet der aperiodisch-anharmonischen Schwingungen.

Die Gl. 10 gilt überhaupt nur für dieses schmale Gebiet, also für ein Gebiet, welches sich von der Reichweite (r_∞) der Oberflächenkräfte bis zu einer gewissen kritischen Entfernung (r_k) erstreckt. In der kritischen Entfernung beginnt nun – nach Auffassung des Verfassers – das Langmuirsche Gebiet, wo das stoßende Ion seine noch vorhandene Energie nunmehr unmittelbar an das Gitter übergibt, und zwar sehr schnell (etwa innerhalb einer einzigen Schwingung oder einiger weniger Schwingungen). Für diese beiden Entfernungen (r_∞ und r_k) gilt nun Gl. [10] in der Form der nachstehenden Beziehung:

$$\exp\left(-\frac{a r_\infty^{\,2}}{2}\right) \cdot \left[C + br_\infty \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_\infty^{\,2\nu}\right] = c_0. \quad [11]$$

$$c_k = \exp\left(-\frac{a r_k^{\,2}}{2}\right) \cdot \left[C + br_k \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_k^{\,2\nu}\right] = c_0. \quad [12]$$

Gl. [11] drückt die selbstverständliche Forderung aus, daß im Gleichgewichtszustand die Konzentration bis an die Grenze des Kraftfeldes dieselbe sein muß wie im Inneren der Lösung (c_0), während Gl. [12] dem Tatbestand Rechnung trägt, daß die Ionenmenge der Übergangsschicht sich im Gleichgewicht nicht mehr ändert, was nur möglich ist, wenn die Strömungsgeschwindigkeit beiderseits die gleiche bleibt: die freie Enthalpie muß an beiden Seiten der Übergangsschicht (also in den Punkten r_k und r_∞) übereinstimmen. (Vgl. diesbezüglich auch die w. u. folgenden Erörterungen.) Eine dritte Gleichung drückt die Bedingung des Energiemaximums aus:

$$b\left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_m^{2\nu} + \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{2\nu}{(2\nu+1)\cdot\nu!} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_m^{2\nu}\right] - ar_m\left[C + br_m \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_m^{2\nu}\right] = 0. \quad [13]$$

Diese letztere Gleichung [13] wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur zum Zweck der Kontrolle gewisser konkreter Rechnungen herangezogen, sonst aber sollen daraus an dieser Stelle keine grundsätzlichen Folgerungen abgeleitet werden; nur von Gl. [11] und [12] soll in diesem Sinne Gebrauch gemacht werden. Eine elementare, an diese Gleichungen anschließende Rechnung ergibt sofort die nachstehenden Beziehungen:

$$C = \frac{c_0 \cdot \exp\left(\frac{ar_\infty^{\,2}}{2}\right) \cdot \left\{\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!} \cdot \left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_\infty^{\,2\nu} - \exp\left(a\frac{r_\infty^{\,2}-r_k^{\,2}}{2}\right) \cdot \frac{r_k}{r_\infty} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!}\left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_k^{\,2\nu}\right\}}{\exp\left(a\frac{r_\infty^{\,2}-r_k^{\,2}}{2}\right) \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!}\left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_\infty^{\,2\nu} - \exp\left(a\frac{r_\infty^{\,2}-r_k^{\,2}}{2}\right) \cdot \frac{r_k}{r_\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!}\left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_k^{\,2\nu}} . \quad [14a]$$

$$b = \frac{1}{r_\infty} \cdot \frac{c_0 \exp\left(\frac{ar_\infty^{\,2}}{2}\right) \cdot \left[\exp\left(a\frac{r_\infty^{\,2}-r_k^{\,2}}{2}\right) - 1\right]}{\exp\left(a\frac{r_\infty^{\,2}-r_k^{\,2}}{2}\right) \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!}\left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_\infty^{\,2\nu} - \exp\left(a\frac{r_\infty^{\,2}-r_k^{\,2}}{2}\right) \cdot \frac{r_k}{r_\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!}\left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_k^{\,2\nu}} . \quad [14b]$$

Es sei nun:

$$\exp\left(a\frac{r_\infty^{\,2}-r_k^{\,2}}{2}\right) \cdot \left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!}\left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} r_\infty^{\,2\nu} - \frac{r_k}{r_\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!}\left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_k^{\,2\nu}\right] = A ,$$

dann gelangt man zur folgenden Form:

$$c = \frac{1}{A} \cdot \exp\left(a\frac{r_\infty^{\,2}-r_k^{\,2}}{2}\right) \cdot \left\{\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!}\left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_\infty^{\,2\nu} - \exp\left(a\frac{r_\infty^{\,2}-r_k^{\,2}}{2}\right) \cdot \frac{r_k}{r_\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!}\left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r_k^{\,2\nu} + \frac{r}{r_\infty}\left[\exp\left(a\frac{r_\infty^{\,2}-r_k^{\,2}}{2}\right) - 1\right] \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)\cdot\nu!}\left(\frac{a}{2}\right)^{\nu} \cdot r^{2\nu}\right\} \cdot c_0 . \quad [15]$$

Um nun diese Gleichung [15] zum Zwecke von konkreten Rechnungen auswerten zu können, muß man vor allem die genaue Bedeutung des in a steckenden effektiven Diffusionskoeffizienten (D_e) klarmachen.

Wie schon betont wurde, gelten alle die obigen Gleichungen nur im Gebiet zwischen den Koordinaten r_∞ und r_k: in der Entfernung r_∞ beginnen die aperiodisch-anharmonischen Schwingungen und dauern bis zur kritischen Entfernung (r_k), wo dann die enge oszillatorische Kopplung zwischen der festen Oberfläche und dem stoßenden Ion verwirklicht zu werden beginnt und demzufolge das Ion sehr schnell in seine endgültige Gleichgewichtslage übergeht. In der kritischen Entfernung (r_k) gehen also durch je 1 cm² Querschnitt in der Zeiteinheit ebensoviele Ionen hindurch, wie aus der Übergangsschicht hier angelangt sind, d. h. die dem folgenden Ausdruck entsprechende Anzahl von Ionen:

$$(fc)_k = \frac{1{,}5\,\pi\eta R}{m} \cdot \left(1 - 2\,\frac{A''}{A'}\right) \cdot r_k \cdot c_k \,. \quad [16]$$

Das Aufhören dieser Strömung von Ionen in dem Koordinatenintervall $(\cdot\, r_k \cdots 0)$ täuscht nun eine schnelle Diffusion vor, die sich über die durch Brownsche Bewegungen bedingte gewöhnliche Diffusion superponiert: es hat den Anschein, als ob der Diffusionskoeffizient um einen bestimmten Wert (D') zugenommen hätte. Der Zahlenwert von D' findet sich, indem man die Gültigkeit von Gl. [16] auf das Intervall $(r_k \cdots 0)$ in dem Sinne ausdehnt, daß der Ionenstrom in diesem Intervall kontinuierlich verschwindet, in der Weise aber, daß – bei Vorhandensein des Gleichgewichtes – an der Grenze (r_k) die Zahl der verschwindenden Ionen derjenigen der hinzuströmenden gleich ist (7):

$$(fc)_k = -D' \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r_k} = \frac{1{,}5\,\pi\eta R}{m} \cdot r_k \left(1 - 2\,\frac{A''}{A'}\right) \cdot c_k \,. \quad [16a]$$

Nun vermindert sich die Konzentration der schwingenden Ionen innerhalb des Abstandes (r_k) auf den Zahlenwert null, weil ja in der Gleichgewichtslage ($r = 0$) nicht mehr von Schwingungen der oben angegebenen Art die Rede sein kann. Demzufolge läßt sich folgendes schreiben:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial r}\right)_{r_k} \approx \frac{c_k}{r_k} \,,$$

das heißt:

$$D' \approx \frac{1{,}5\,\pi\eta R}{m} \cdot \left(1 - 2\,\frac{A''}{A'}\right) \cdot r_k^2 \,. \quad [17]$$

Mit diesem Wert läßt sich der effektive Diffusionskoeffizient folgendermaßen definieren:

$$D_e = D + D' = \left(1 + \frac{D}{D'}\right) \cdot \frac{1{,}5\,\pi\eta R}{m} \cdot \left(1 - 2\,\frac{A''}{A'}\right) \cdot r_k^2 ,$$

oder:

$$a = \frac{1{,}5\,\pi\eta R}{D_e\, m} \cdot \left(1 - 2\,\frac{A''}{A'}\right) = \frac{1}{(1 + D/D') \cdot r_k^2} \,. \quad [17a]$$

Oft kann man mit folgendem Ansatz rechnen (8):

$$D/D' \ll 1 \,;$$

in solchen Fällen ist also

$$a \approx \frac{1}{r_k^2} \,. \quad [17b]$$

Unter Berücksichtigung des Ansatzes [17b] vereinfacht sich die Gleichung der Übergangsschicht folgendermaßen:

$$c = \frac{1}{A} \cdot \exp\left[0{,}5\left[\left(\frac{r_\infty}{r_k}\right)^2 - \left(\frac{r}{r_k}\right)^2\right]\right] \cdot \left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(0{,}5)^\nu}{(2\nu+1)\cdot\nu!}\left(\frac{r_\infty}{r_k}\right)^{2\nu} \exp\left[\frac{1}{2}\left(\frac{r_\infty}{r_k}\right)^2 - \frac{1}{2}\right]\right] \cdot \frac{r_k}{r}\left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(0{,}5)^\nu}{(2\nu+1)\cdot\nu!} \cdot \frac{r}{r_k}\left[\exp\left(\frac{1}{2}\left(\frac{r_\infty}{r_k}\right)^2 - \frac{1}{2}\right) - 1\right]\right] \cdot \left[\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(0{,}5)^\nu}{(2\nu+1)\cdot\nu!}\left(\frac{r}{r_k}\right)^{2\nu}\right] \cdot c_0 \,. \quad [18]$$

Mit Hilfe dieser Gleichung [18] wurden einige konkrete Rechnungen bezüglich der Strukturfunktion (c) durchgeführt, indem man verschiedene Werte für die Verhältniszahl r_k/r_∞ annahm[1]). Die Resultate sind in Abb. 6 graphisch dargestellt, und nun scheint es möglich, an Hand dieser Abbildung die allgemeine Bedeutung der Übergangsschicht für heterogene Kinetik zu studieren[2]).

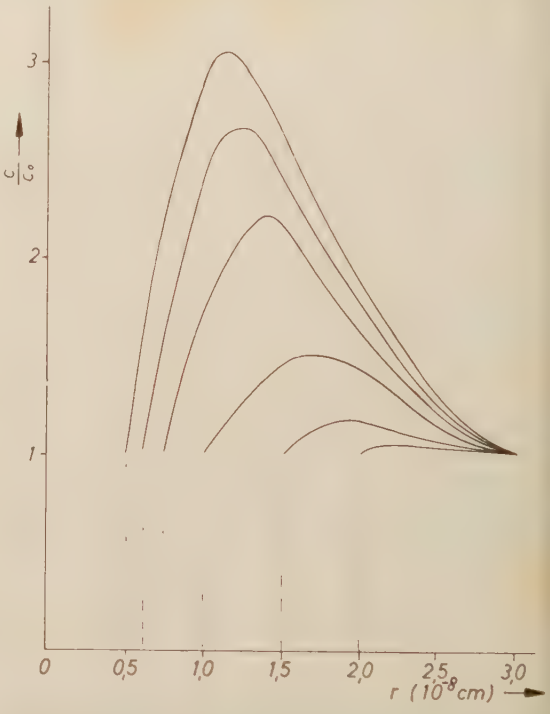


Abb. 6. Konzentrations-Verteilungskurven bezüglich der adsorbierten Ionen innerhalb der Übergangsschicht. (Berechnet mit Hilfe der Gl. [18]). Parameter: r_k/r_∞

[1]) Um eine leichtere Übersicht der Rechnungsweise zu ermöglichen, wurde – etwas willkürlich – für die Reichweite (r_∞) der Oberflächenkräfte der Zahlenwert 3 Å angenommen. Diese Zahl ist aber hier belanglos; wesentlich ist nur die Verhältniszahl r_k/r_∞.

[2]) Zu diesen Rechnungsarten sei noch folgendes bemerkt. Die Gl. [17] bezieht sich eigentlich nur auf die kritische Entfernung (r_k), also durch diese Gleichung [17] ist zunächst nur der Wert von D_e in der

3. Kinetische Bedeutung der Übergangsschicht der Phasengrenze im stationären Zustand

In der ersten Arbeit dieser Serie wurde u. a. die Vorstellung zum Ausdruck gebracht (9), die Menge der in aperiodisch-anharmonischer Schwingung befindlichen (halbwegs noch solvatisierten) Ionen dürfte mit der ganzen Menge der adsorbierten Ionen übereinstimmen. Eine Überschlagsrechnung, die sich auf Grund der im vorhergehenden Abschnitt entwickelten Gleichungen nunmehr durchführen läßt, wird aber sofort zeigen, daß im Falle einer so starken Adsorption, wie z. B. Adsorption von radioaktivem Silber ($^{110}Ag^+$) an Platin, die erwähnte Vorstellung nicht zutreffen kann. Die Menge der im vorübergehenden Zustand befindlichen Ionen kann offenbar nur dann die ganze adsorbierte Menge bedeuten, wenn die aperiodisch-anharmonischen Schwingungen bis zum Erreichen der Gleichgewichtslage dauern, wenn also die oben definierte kritische Entfernung (r_k) gleich null ist. In diesem Falle kommt – nach Vorstellung des Verfassers – überhaupt keine chemische Kopplung zwischen Adsorbens und Adsorptiv zustande: die Adsorption kann als eine mehr physikalische Erscheinung angesehen werden. Ist aber $r_k > 0$, dann muß auch mit einer chemischen Adsorption (im Langmuirschen Sinne) gerechnet werden, die eben über die Zwischenstufe der oben beschriebenen aperiodisch-anharmonischen Schwingungen zustandekommt. Die physikalische Adsorption gilt – nach dieser Auffassung – als eine Vorstufe zur chemischen Adsorption (und auch zur Austauschreaktion), und so spielt der Zustand der physikalischen Adsorption im allgemeinen die kinetische Rolle eines Übergangszustandes zwischen Gelöstem und chemisch Adsorbiertem (oder Ausgetauschtem).

Ist die Menge der in dem Übergangszustand befindlichen (physikalisch adsorbierten) Ionen gering (im Verhältnis zum Gelösten), so läßt sich die kinetische Bedeutung der Grenzflächenzwischenstufe mit derjenigen von kurzlebigen Zwischenprodukten in der homogenen Reaktionskinetik in Parallele stellen, und es ist naheliegend, einen wesentlichen Teil der Kinetik des Oberflächenprozesses im Sinne der Bodensteinschen Theorie quasistationärer Konzentrationen von solchen Zwischenprodukten zu beschreiben.

Ist also die (als gering angenommene) Menge physikalisch adsorbierter (in dem Übergangszustand befindlicher) Ionen $[B]$, so läßt sich die zeitliche Zunahme der adsorbierten Menge (x) folgendermaßen ausdrücken (10):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{[B]}{y} \cdot k_2 \cdot y$$

bzw. unter Berücksichtigung der Rücklösung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{[B]}{y} \cdot k_2 (y - y_\infty) .$$

(y_∞ = Gleichgewichtsmenge des Gelösten, k_2 = Geschwindigkeitskonstante für den Vorgang $B \rightarrow x$). Sollten alle an die Oberfläche aufprallenden Ionen adsorbiert werden, so ist offenbar:

$$k_2 = \frac{1}{[B]} \cdot \left(\frac{D \cdot \Delta F}{\Delta l} \cdot \frac{y}{V} \right)$$

(weil ja das in Klammer stehende Produkt die Menge der zeiteinheitlich durch die Oberfläche ΔF strömenden Ionen bedeutet, und diese Menge muß eben gleich $k_2 \cdot [B]$ sein). Nun bedeutet aber das Vorhandensein eines Konzentrationsmaximum in der Übergangsschicht (wie es in Abb. 6 zu sehen ist) eine Hemmung gegenüber der Strömung: nur diejenigen Ionen können hindurchgehen, deren Energie größer ist als die Höhe des entsprechenden Potentialberges. Das heißt, der obige Ausdruck muß noch mit einem Faktor ($q < 1$) multipliziert werden:

$$k_2 = \frac{1}{[B]} \cdot \left(\frac{D \cdot \Delta F}{\Delta l} \cdot \frac{y}{V} \right) \cdot q .$$

Auf diese Weise kommt man zur nachstehenden Gl. [21], die an Stelle der im ersten Abschnitt diskutierten Nernstschen Gl. [1] treten wird:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D \cdot \Delta F}{\Delta l} \cdot q \cdot \frac{1}{V} \cdot (y - y_\infty) , \qquad [21]$$

oder (wenn es sich um die Adsorption unendlich geringer Mengen von radioaktiven Ionen handelt):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D \cdot \Delta F}{\Delta l} \cdot q \cdot \frac{1}{V} \cdot [1 - (1 + K) \cdot x] . \qquad [22]$$

Der Faktor q läßt sich nach der in der ersten Arbeit angegebenen Vorschrift berechnen (11):

$$q = \exp\left(- \frac{\delta g}{k \delta} \right) ,$$

wobei δg den Charakter von freier Energie hat:

$$\delta g = kT \ln \frac{c_m}{c_0} ,$$

wenn c_m = maximale Konzentration in der Übergangsschicht. Man kann also mit dem folgenden einfachen Ansatz rechnen:

$$q = \frac{c_0}{c_m} . \qquad [23]$$

Wie es im Zusammenhang mit Abb. 3 oben schon angedeutet wurde, ist der experimentell bestimmte Wert des Faktors q im System

kritischen Entfernung definiert worden. Nun läßt sich aber mathematisch streng beweisen, daß im stationären Zustand der Wert von D_e nunmehr ganz unabhängig ist von der Zeit und Raumkoordinate innerhalb des Gebietes der Übergangsschicht. (Der Beweis dafür wird demnächst von Prof. Dr. B. Gyires in einer besonderen Arbeit veröffentlicht.) Man kann also – im Falle eines stationären Zustandes – im ganzen Gebiet der Übergangsschicht mit demselben Wert von D_e und von a rechnen; für nichtstationäre Vorgänge gelten besondere Überlegungen (siehe w. u.).

Platin/$^{110}Ag^+$ ungefähr 0,26. Dieser Wert entspricht beinahe dem theoretisch durchgerechneten und durch die oberste Kurve der Abb. 6 dargestellten System, für welches $r_k = 0{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm. Es scheint also der Schluß berechtigt, daß in dem untersuchten System Pt/$^{110}Ag^+$ die aperiodisch-anharmonischen Schwingungen der (halbwegs noch hydratisierten) physikalisch adsorbierten $^{110}Ag^+$-Ionen durchschnittlich bis zu dieser Entfernung (0,5 Å) von der festen Wand dauerten. In dieser Entfernung beginnt dann das Gebiet der chemischen (Langmuirschen) Adsorption. Es muß aber betont werden, daß der so festgestellte Zahlenwert einen statistischen Mittelwert darstellt; an manchen Stellen des Gitters wird eine chemische Adsorption vielleicht sehr schnell (praktisch ohne die hier angedeuteten aperiodisch-anharmonischen Schwingungen) zustandekommen, während an anderen Stellen der festen Wand praktisch die ganze Adsorption als physikalische Erscheinung vor sich gehen wird usw. All dies hängt offenbar von der Intensität der Oberflächenkräfte an der betr. Stelle ab. Über die Statistik der letzteren ist z. Z. vorerst noch sehr wenig bekannt, und so kann an dieser Stelle die Frage vorläufig offen gelassen werden, ob die von uns experimentell gefundene Grenze der chemischen Adsorption mit anderen Erscheinungen im Einklang steht.

Die vorderhand entwickelte mathematische Analyse der Grenzflächen-Übergangsschichten läßt sich ohne wesentliche Änderungen auch in dem Falle einer Austauschreaktion verwenden. Doch gibt es einen wesentlichen Unterschied zwischen Adsorption und Austauschreaktion in bezug auf die statistische Beurteilung der Zahlenwerte von r_k. Aus der Natur der Austauschreaktion folgt nämlich – im Gegensatz zur Adsorption –, daß die auf Austauschreaktion bezüglichen Zahlenwerte der Wahrscheinlichkeiten innerhalb der kritischen Entfernung (r_k) eine diskontinuierliche Mannigfaltigkeit bilden, und dieser Umstand läßt eine besondere Art von Quantenstatistik der in Austauschreaktion befindlichen Oberfläche zu, auf Grund von Gl. [7a]. Der Verfasser beabsichtigt, auf diese Statistik in einer besonderen Arbeit zurückzukommen.

4. Bemerkungen über nicht-stationäre Vorgänge an fest-flüssigen Phasengrenzen

Die in den obigen Abschnitten vorgebrachten Erörterungen stützten sich auf experimentelle Beobachtungen, welche die Annahme berechtigen, daß im Grenzgebiet zwischen einer festen und einer flüssigen Phase Übergangsschichten existieren können, deren stationärer Zustand u. U. in etwas längerer, gut beobachtbarer Zeit erreicht werden. Vorhergehend konnte der Mechanismus des stationären Zustandes selbst gezeigt werden, im Rahmen einer kinetischen Theorie, in der u. a. von dem wichtigen Grundbegriff des effektiven Diffusionskoeffizienten (e. D. K.) Gebrauch gemacht wurde. Der e. D. K. ist keine eigentliche Materialkonstante, sondern eher der Ausdruck des Zusammenspiels verschiedenartiger Bewegungen im Laufe des Oberflächenprozesses, zu dem Zweck, damit die zeitlichen Konzentrationsänderungen innerhalb der Übergangsschicht in Form einer übersichtlichen Diffusionsgleichung gefaßt werden können. Diese Eigenschaft des e. D. K. läßt die Hoffnung zu, daß nunmehr auch die anfänglichen, nicht-stationären Anteile des Oberflächenvorganges analysiert bzw. einer quantitativen Untersuchung zugänglich gemacht werden können.

Dies erscheint möglich, wenn man zu den Gleichungen [16], [17] und [17a] zurückgreift. Im Sinne der Definition, die in diesen Gleichungen zum Ausdruck kommt, muß der Wert von D' – mit Rücksicht auf die Definitionsgleichung [16a] – vor dem Einstellen des stationären Zustandes größer sein (12) als die rechte Seite von Gl. [17]. Wenn also diese letztere im folgenden mit dem Symbol $(D')_\infty$ bezeichnet wird, so ist im allgemeinen

$$D' \geqq (D')_\infty ,$$

wobei das Ungleichzeichen für den anfänglichen, nicht-stationären Anteil des Prozesses gilt. Schätzungsweise läßt sich auch angeben, wie groß die Abweichung von D' gegenüber $(D')_\infty$ sein mag. Mit Hilfe von Gl. [17] berechnet sich $(D')_\infty$ für den Fall, wenn $r_k = 0{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm, etwa folgendermaßen (wenn es sich um die Adsorption von $^{110}Ag^+$ am Platin handelt):

$\eta = 0{,}01$ Poise; $R = 2{,}10^{-8}$ cm; $m = 1{,}8 \cdot 10^{-22}$ gr; also unter der Annahme, daß

$$2\,A''/A' \approx 0{,}25 ,$$

ergibt sich folgendes

$$(D')_\infty \approx 4{,}32 \cdot 10^{-3} \text{ c g s},$$

während

$D = 4{,}8 \cdot 10^{-4}$ c g s (bei gewöhnlicher Temperatur), d. h.

$$D/(D')_\infty \approx 0{,}1 .$$

In einem Zeitpunkt also, wenn der Zahlenwert des Verteilungskoeffizienten $(1/K)$ in Bezug auf die Adsorption erst ungefähr den zehnten Teil des endgültigen, auf Adsorptionsgleichgewicht bezüglichen Wertes ausmacht, d. h. wenn die Vektorgröße $(f \cdot c)_k$ etwa zehnmal größer ist als die Rücklösungsgeschwindigkeit (Desorption), hat man folgendes:

$$D' \approx 10 \cdot (D')_\infty , \quad \text{und}$$

$$D_e = D + D' \simeq D' \left(1 + \frac{D}{D'}\right)$$

$$\approx 10 \cdot (D')_\infty \left(1 + \frac{D}{10 \cdot (D')_\infty}\right) \approx 10 \cdot (D')_\infty .$$

Demgemäß ist (nach Gl. [17a]):

$$a \approx \frac{0{,}1}{r_k^2} \; ; \; \sqrt{a} \cdot r_\infty \approx \sqrt{0{,}1} \cdot \frac{r_\infty}{r_k} \; ; \; \sqrt{a} \cdot r_k \approx \sqrt{0{,}1} \; .$$

Ähnlicherweise ergibt sich für einen Zeitpunkt, in dem etwa 20% des Adsorptionsgleichgewichtes erreicht ist:

$$a \approx \frac{0{,}2}{r_k^2} \; ; \; \sqrt{a} \cdot r_\infty \approx \sqrt{0{,}2} \cdot \frac{r_\infty}{r_k} \; ; \; \sqrt{a} \cdot r_k \approx \sqrt{0{,}2}$$

usw.

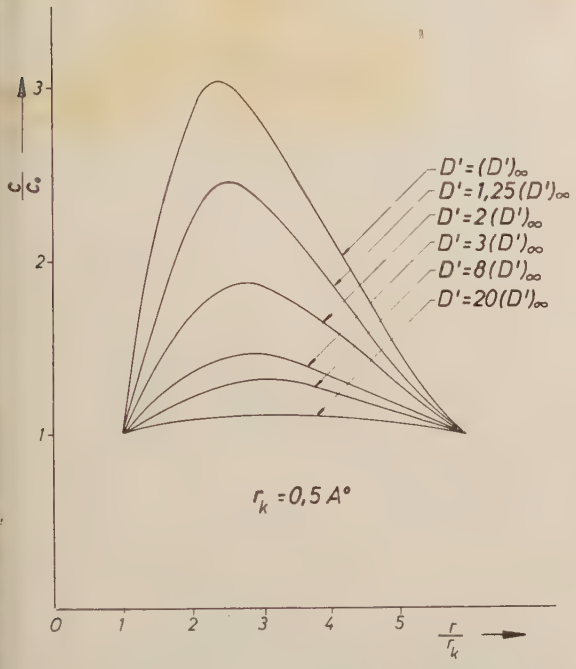


Abb. 7. Änderung der Höhe der Energieschwelle in der Übergangsschicht in Abhängigkeit von dem Werte des effektiven Diffusionskoeffizienten

Setzt man diese Werte – der Reihe nach – in die Gl. [15] ein, so erhält man Zahlenwerte, mit deren Hilfe die Kurven der Potentialberge für verschiedene Zeitpunkte des Prozesses gezeichnet werden können (Abb. 7). In Kenntnis dieser Kurven läßt sich dann – unter Verwendung von Gl. [23] – der Wert des Aktivierungsfaktors (q) für die verschiedenen Zeitpunkte des nicht-stationären Anteils des Oberflächenvorgangs berechnen; und so kann letzten Endes auch die ganze Zeitkurve aus kurzen, monomolekularen (als quasi-stationär angenommenen) Abschnitten theoretisch zusammengesetzt bzw. approximiert werden (Abb. 8; in dieser Figur sind die theoretisch berechneten Werte mit leeren Kreisen bezeichnet.) Die verhältnismäßig gute Übereinstimmung der so konstruierten theoretischen Zeitkurve mit der experimentellen Kurve dürfte als ein Beweis dafür angesehen werden, daß die Lösung des am Anfang der vorliegenden Arbeit gestellten Problems mit Hilfe der hier entwickelten Theorie weitgehend als gelungen anzusehen ist.

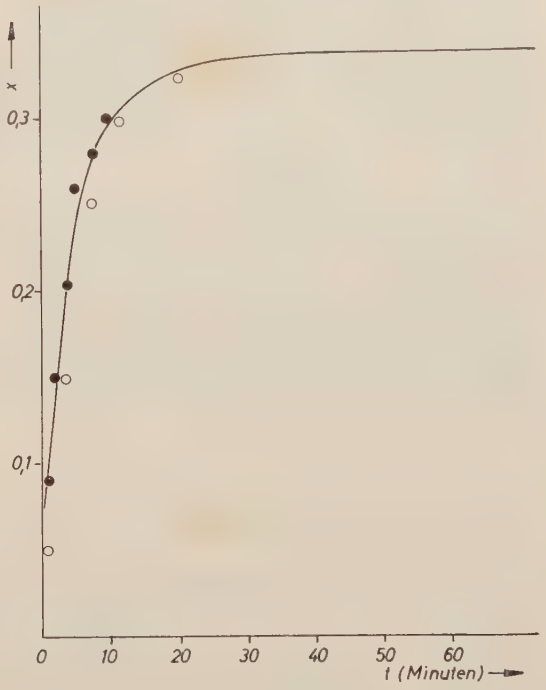


Fig. 8. Experimentelle und theoretische Zeitfunktion bezüglich der Adsorption von $^{110}Ag^+$-Ionen an metallischem Platin

Zusammenfassung

Die wichtigsten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

In Fortsetzung früherer experimenteller Forschungen konnte – mit Hilfe von radioaktiven Meßmethoden – gezeigt werden, daß in heterogenen Systemen von der Zusammensetzung Metall/Elektrolytlösung im wesentlichen ähnliche Arten von Adsorption und Austauschreaktion verlaufen (wenigstens was die formale Kinetik anbelangt) wie in Systemen von der Zusammensetzung Ionenkristall/Elektrolytlösung.

In beiden Sorten von heterogenen Systemen ließ sich die Tatsache beobachten, daß die spezifische Geschwindigkeit beim Beginn des Prozesses oft wesentlich größer ist als in den übrigen, späteren Anteilen des Vorganges. Diese Erscheinung wurde auf Grund der Annahme erklärt, daß der Oberflächenprozeß in den allerersten Anfängen als ein nicht-stationärer Prozeß vor sich geht, um dann (meistens schon in einigen wenigen Minuten) kontinuierlich in den stationären Zustand überzugehen.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde die vom Verf. in ihren Grundsätzen schon früher gefaßte Wellentheorie der Oberflächenerscheinungen herangezogen. Diese Theorie wurde hier zunächst einmal wesentlich weiterentwickelt, indem sich eine genauere mathematische Lösung der Grundgleichung angeben ließ. Im Laufe der mathematischen Analyse wurden zwei neue Begriffe eingeführt und in ihren Zusammenhängen klargelegt: der effektive Diffusionskoeffizient (D_e) und die kritische Entfernung (von der

festen Oberfläche gerechnet) als Grenze zwischen physikalischer und chemischer Adsorption.

In konkreten, auf Grund der so entwickelten Wellentheorie durchgeführten Rechnungen konnte gezeigt werden, daß der Zahlenwert von D_e am Anfang des Oberflächenprozesses abnimmt, was eine Abnahme des Aktivierungsfaktors und somit eine Abnahme der spezifischen Geschwindigkeit mit sich zieht. Die Ergebnisse der Rechnungen stimmen auch dem Absolutwert nach ziemlich gut mit den experimentellen Befunden überein.

Schrifttum

1) Imre, L., Kolloid-Z. **131**, 21 (1953).
2) Imre, L. und G. Fejes, Acta Univ. Debreceniensis, **3** (1935).
3) Versuche von G. Tóth. (Bisher unveröffentlicht.)
4) Bei diesen Versuchen wurden keine Präzisionsmessungen betr. die Oberflächengröße der Metallbleche durchgeführt, sondern es wurden die makroskopischen Abmessungen der Bleche zugrundegelegt. Die so berechneten Zahlenwerte sind wahrscheinlich zu niedrig: daher kommt es, daß die theoretischen Werte von α und $(\alpha + \beta)$ etwas zu niedrig sind, verglichen mit den experimentellen. Die übrigen, in dieser Arbeit angegebenen Zahlenwerte von Oberflächengrößen stützen sich auf Präzisionsmessungen. [Durchgeführt mit Hilfe von radioaktiven Methoden: L. Imre, Kolloid-Z. **99**, 147 (1942).]
5) Imre, L. und G. Fejes, l. c.
6) Der Verf. dankt seinem Kollegen, Herrn Prof. Dr. B. Gyires (Inst. f. angew. Mathematik d. Univ. Debrecen), für die präzise Form der Gl. [10].
7) Weil ja im Gleichgewicht ebensoviele schwingende Ionen verschwinden, wie infolge von Desorption in entgegengesetzter Richtung zum Schwingen kommen.
8) Vgl. Die Überschlagsrechnung w. u. im Abschn. 4.
9) Imre, L., l. c., S. 25, unten.
10) Siehe z. B.: W. Jost in Hdb. d. Katalyse (Wien 1941), Bd. 1, S. 120.
11) Imre, L., l. c., S. 26.
12) Aus der Herleitung von Gl. [8] folgt nämlich, daß in dem nichtstationären Zustand

$$(fc)_k = \left[D'\left(-\frac{\partial c}{\partial r}\right)\right]_{\text{stationär}} < \left[D'\left(-\frac{\partial c}{\partial r}\right)\right]_{\text{nichtstationär}}.$$

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Über die fraktionierende Koagulation der Phenol-Formaldehyd-Harze mit wäßrigen Elektrolytlösungen

Von A. Buzágh, Katharina Udvarhelyi und F. Horkay

Mit 10 Abbildungen und 12 Tabellen

(Eingegangen am 23. Juni 1956)

I. Einleitung

Bekanntlich hat sich auf Grund der Erkenntnis, daß die Löslichkeit der Glieder der polymerhomologen Reihen von dem Molekulargewicht abhängig ist, und zwar in gegebenem Lösungsmittel mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt, eine einfache Methodik zur Zerlegung der polymerhomologen Gemische in Fraktionen abgestuften Dispersitätsgrades und zur Molekulargewichtsbestimmung hochmolekularer Stoffe entwickelt, die fraktionierende Fällung.

Eine Voraussetzung des Verfahrens ist die Bildung von scharf abtrennbaren flüssigen Schichten, sog. Koazervaten. Es tritt dann ein „Löslichkeitsgleichgewicht" zwischen zwei flüssigen „Phasen" ein, für welches charakteristisch ist, daß sich die größeren Moleküle in dem Koazervat, die kleineren in der restlichen Lösung befinden.

Die fraktionierende Koagulation wurde von mehreren Forschern auch bei den Phenol-Formaldehydharzen mit beachtungswertem Erfolg angewandt. Je nach der Art des Lösungsmittels und des Koagulators lassen sich zwischen den bisher angewandten Methoden folgende drei Gruppen unterscheiden: 1. Das Harz wird in einem polaren Lösungsmittel – z. B. in Alkohol, Azeton usw. – aufgelöst und mit apolarem Füllungsmittel koaguliert. [A. Nowack und R. Hessen, R. E. Vogel (1)]. 2. Das Harz wird in einem entsprechenden organischen Lösungsmittel – z. B. in Alkohol – aufgelöst und mit wässeriger Mineralsäurelösung – z. B. verdünnter Schwefelsäure – koaguliert. [A. Wanscheid, A. Itenberg und T. Andrejewa (2)]. 3. Das Harz wird in wässeriger Alkalihydroxydlösung gelöst, und die Abscheidung wird mit verdünnter Mineralsäure hervorgerufen. [H. Fr. Müller und I. Müller (3)].

Obwohl diese Untersuchungen zu sehr beachtenswerten und wertvollen Ergebnissen geführt haben, sind doch gewisse Einwände gegenüber den angewandten Methoden aufgetaucht. So ist die Fraktionierung mit apolaren Fällungsmitteln in polaren Flüssigkeiten nur bei sehr verdünnten Lösungen erfolgreich. Infolgedessen kann diese Methode für praktische Zwecke kaum in Frage kommen. Die Fällung mit Mineralsäuren – gleichgültig, ob sie in Alkohol oder in wässeriger Alkalihydroxydlösung erfolgt – ist deshalb nicht ganz zuverlässig, weil die ausgefällten Fraktionen auch nach sorgfältigster Reinigung erhebliche Mengen des Fällungsmittels enthalten, infolgedessen wesentliche, irreversible Strukturänderung erleiden können [W. Kern und H. Kämmerer (4)].

Indem – wie bekannt – die Löslichkeit der Phenolharze in Alkohol durch Wasserzusatz ganz bis zum Nullwert herabgesetzt werden kann, liegt auf der Hand, die Fraktionierung

in alkoholischer Lösung mit Wasser auszuführen. Nun ist aber gleichfalls bekannt, daß durch Zusatz von reinem Wasser zu einer alkoholischen Harzlösung je nach der Wassermenge nur eine Trübung, bzw. ein disperses System (Emulsion) verschiedenen Dispersitätsgrades und schließlich ein körniges Koagulum, nicht aber ein flüssiges Koazervat entsteht. Mit reinem Wasser kann somit lediglich eine koagulierende Titration, nicht aber eine fraktionierende Trennung erzielt werden. Verwendet man nun anstatt reinen Wassers eine wässerige Elektrolytlösung, so tritt bereits unmittelbar nach dem Erscheinen der Trübung eine scharfe Koazervation unter Bildung einer von der klaren Lösung leicht abtrennbaren flüssigen Schicht ein. Diese experimentelle Tatsache beweist sehr deutlich, daß sich bei der Elektrolytkoagulation der alkoholischen Harzlösungen zwei Teilvorgänge abspielen: 1. Das Wasser drückt die Löslichkeit des Harzes herab, infolgedessen tritt eine Aggregation der Harzmoleküle unter Bildung von mit Alkohol und Wasser solvatisierten Teilchen ein. 2. Der anwesende Elektrolyt bewirkt eine Strukturänderung des Dispersionsmittels, infolgedessen tritt sekundärerweise – ohne daß die Teilchen ihre Lyosphäre verlieren – eine Ausscheidung der solvatisierten Teilchen auf; es entsteht also ein flüssiges Koazervat. Es ist somit eine Grundbedingung der erfolgreichen fraktionierenden Koagulation, daß die Koagulation zwischen noch solvatisierten Teilchen ohne wesentliche Desolvatation erfolgt.

Die Koazervation der alkoholischen Phenolharzlösungen kann mit allen möglichen Elektrolyten, also auch mit neutralen Salzen erzielt werden. Die Anwendung der neutralen Salze ist gegenüber der von Mineralsäuren insofern zu bevorzugen, als die Gefahr der tiefgreifenden Änderung der abgetrenntenFraktionen nicht obwaltet. Andererseits hat man aber auch bei der Anwendung der Neutralsalze mit dem Umstand zu rechnen, daß die abgetrennten Fraktionen gewisse Mengen des Koagulators durch Adsorption mitreißen, die bei den weiteren Untersuchungen der Fraktionen (z. B. bei Molekulargewichtsbestimmung usw.) eventuell störend wirken können.

Es liegt auf der Hand, zur fraktionierenden Koagulation der Phenol-Formaldehydharze einen solchen Elektrolyt anzuwenden, bei dem weder die Gefahr der chemischen Wirkung, noch die der verunreinigenden Adsorption vorliegt. Diese Anforderungen können mit der Anwendung von wässeriger Kohlensäurelösung erfüllt werden.

In der vorliegenden Abhandlung möchten wir die wesentlichsten Ergebnisse unserer Untersuchungen anführen, die wir bezüglich der fraktionierenden Koagulation von Phenol-Formaldehydharzen in alkoholischen Lösungen mit Elektrolyten und insbesondere mit wässerigen Kohlensäurelösungen ausgeführt haben. Es wurde die Anwendbarkeit der Methode, d. h. die Reproduzierbarkeit der fraktionierenden Koagulation der sog. Novolakharze in alkoholischer Lösung mit wässerigen Elektrolytlösungen auf Grund der Bestimmung der Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen untersucht. Somit wurden zugleich auch zu der allgemein grundlegenden Frage der Konzentrationsverteilung in koazervierten Systemen recht quantitative Versuchsergebnisse beigetragen.

II. Untersuchungsmethodik

1. Die zu den Untersuchungen angewandten Harzpräparate wurden aus doppelt destilliertem Phenol mit chemisch reiner Formaldehydlösung von 36 Proz. Konzentration (beim Mengeverhältnis 1:0,8 Phenol:Formaldehydlösung) in Anwesenheit von HCl von 36 Proz. Konzentration, bei 95° C hergestellt. Die Harze wurden durch Destillation in Vakuum unter 0,2 mm Hg-Druck bei 140° C gereinigt.

Die Untersuchungen wurden mit zwei – „*A*“ und „*B*“ – Präparaten von verschiedenen Durchschnittsmolekulargewichten, und zwar von 600 bzw. 900 ausgeführt. Das Molekulargewicht wurde mit der Rastschen Methode bestimmt. Die Präparate waren vollkommen chloridfrei und in 96 proz. Alkohol und in Dioxan ganz klar löslich.

2. Um die günstigsten Konzentrationsverhältnisse der fraktionierenden Fällung festzustellen, wurden die Koagulationswerte der verschiedenen Elektrolyten bestimmt. Die Bestimmung der Koagulationswerte erfolgte auf zwei verschiedene Weisen:

a) Bei konstanter Harzkonzentration. Gleiche Mengen der Harzlösungen bestimmter Konzentration wurden mit zunehmenden Mengen der Koagulatorlösung versetzt, und jede Probe wurde mit dem Lösungsmittel auf gleiches Endvolumen ergänzt. Auf diese Weise wurde die Grenzkonzentration des Koagulators in Mol/l festgestellt, bei der innerhalb einer Minute eine wahrnehmbare Trübung auftritt.

b) Durch koagulierende Titration. 5 ml Harzlösung bestimmter Konzentration wurde bei 25° C unter Schütteln mit so viel Koagulatorlösung versetzt, daß eine Trübung bestimmten Grades auftrat. Zum Vergleichen der Trübung wurde jedesmal ein frisch hergestelltes wässeriges Mastixsol von 0,005 Proz. Konzentration angewandt. Aus der verbrauchten Menge der Koagulatorlösung wurde die Endkonzentration des Harzes und die dazugehörige Konzentration des Koagulators, d. h. der Koagulationswert berechnet und gleichfalls in Mol/l angegeben.

3. Bei der fraktionierenden Koagulation wurde stets von einer 8 proz., rein alkoholischen bzw. 14 proz. wässerigen-alkoholischen Harzlösung ausgegangen, indem sich aus den orientierenden Koagulationsversuchen diese Konzentrationen zum Fraktionieren als die günstigsten erwiesen. 100 ml der Ausgangslösung wurde mit bestimmten Mengen der Koagulatorlösung versetzt,

und das Gemisch wurde 80 Minuten lang mit Schüttelmaschine geschüttelt. Die emulsionsartige Flüssigkeit wurde nun mit einer Umdrehungszahl von 2000/Min. 15 Minuten lang zentrifugiert. Das abgeschiedene, durchsichtige, harzreiche Koazervat wurde von der dünnflüssigen, ganz klaren Gleichgewichtslösung quantitativ abgetrennt.

Die weiteren Fraktionen wurden auf gleiche Weise, stets aus der von der vorherigen Fraktion getrennten Gleichgewichtslösung durch Zugabe von gleichen Mengen der Koagulatorlösung abgeschieden. Es wurde nunmehr der Harzgehalt der einzelnen Fraktionen bestimmt. Die Bestimmung des Harzgehaltes erfolgte im allgemeinen durch Eintrocknen der Koazervate zunächst auf Wasserbad bei 100° C, dann im Trockenschrank bei 140° C bis konstantem Gewicht. Um die Zuverlässigkeit dieser einfachen Methode nachzuprüfen, wurden Kontrollmessungen auf zweierlei Weise ausgeführt:

a) Die von Alkohol befreiten Koazervate wurden 80 Tage lang bei 20° C im Exsikkator über Phosphorpentoxyd trocknen gelassen, und der Rückstand wurde abgewogen.

b) Die von Alkohol befreiten Koazervate wurden eingefroren, und das Eis wurde durch Sublimation im Vakuum entfernt.

Wie die Versuchsergebnisse in der Tab. 1 zeigen, stimmen die mit den verschiedenen Verfahren erhaltenen Zahlenwerte recht befriedigend überein.

Tabelle 1
Die Bestimmung des Harzgehaltes der einzelnen Fraktionen

Fraktion	Harzgehalt in Prozent		
	Bei 140° C getrocknet	Über P_2O_5 getrocknet	Durch Eissublimation entwässert
I.	46,00	46,10	46,11
II.	50,60	50,90	50,78
III.	52,36	52,50	52,58
IV.	53,52	53,68	53,70
V.	57,80	57,75	57,85
VI.	60,88	61,20	61,18

4. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Koazervate hat sich die Notwendigkeit gezeigt, eine zuverlässige Methode zur Probenahme der Koazervate auszuarbeiten. Es wurde nämlich in den Koazervaten außer dem Harzgehalt auch der Alkohol- und Wassergehalt bestimmt. Um einen Verlust an Alkohol zu vermeiden, wurde die Fraktionierung in dem – in der Abb. 1 ersichtlichen – Glasgefäß ausgeführt. Das Volumen des Gefäßes betrug etwa 220 ml.

Abb. 1. Gefäß zur Abscheidung des Koazervates
a = Gleichgewichtslösung
b = Koazervat

Es ließ sich in diesem Gefäß etwa 125 ml Harzlösung in einem Gang aufarbeiten. Nach Zugabe der Koagulatorlösung wurde die entstandene milchhaltige Emulsion 80 Minuten lang geschüttelt und danach in einem Thermostat 8–10 Stunden bei 25° C stehen gelassen. Innerhalb kurzer Zeit trat eine Entmischung der Emulsion ein, die Tropfen flossen entlang der Gefäßwand herunter und sammelten sich zu einem zusammenhängenden Koazervat unterhalb der klaren und nicht koagulierten Harzlösung. Aus der unteren Schicht (Koazervat) wurden die Proben folgenderweise genommen: An dem von der geschliffenen Kappe befreiten Rohrende wurde ein kleines Gefäß bestimmten Gewichtes und Volumens befestigt, und nach Öffnen des oberen Hahnes wurden einige Zentigramm des Materials in das Gefäß herausfließen gelassen. Nachher wurde das

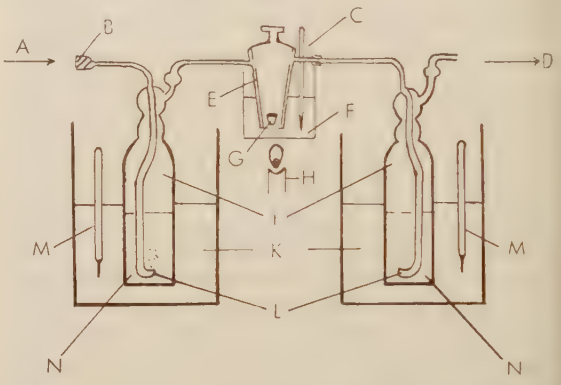


Abb. 2. Apparat zur Bestimmung des Alkoholgehaltes der Koazervate

A = Lufteintritt	G = Gefäß mit Substanz
B = Wattefilter	H = Bunsenflamme
C–M = Thermometer	I = Waschflasche
D = Wasserstrahlpumpe	K = Wasserbad
E = Abdampfgefäß	L = Glasfilter
F = Ölbad	N = $K_2Cr_2O_7$

kleine Gefäß mit der geschliffenen Kappe sorgfältig verschlossen und gewogen. In der abgewogenen Probe wurde zunächst der Alkoholinhalt bestimmt. Dies erfolgte mit der Schwefelsäure-Bichromat-Methode nach Schulek. Dazu wurde der in der Abb. 2 schematisch dargestellte Apparat angewandt. Dieser besteht aus einer Verdampfschale, die in ein Ölbad gestellt wird, und aus zwei Waschflaschen, deren eine je nach dem Alkoholgehalt der Probe 50–100 ml jodometrisch eingestellte $K_2Cr_2O_7$-Lösung enthält.

Das Prinzip der Bestimmung beruht auf der Reduktion des Bichromates durch Alkohol, der aus der abgewogenen Probe mit Luftstrom ausgetrieben und in Bichromatlösung aufgefangen wird. Das abgewogene Gefäß (G) mit der Substanz wird in die Abdampfschale (E) gelegt, und es wird durch die Anordnung mit der Wasserstrahlpumpe Luft durchgesaugt. Nach 30 Minuten wird die Mikroflamme angezündet und so eingestellt, daß sich die Temperatur innerhalb 30 Minuten auf 70° C erhöht. Die Temperatur des Bades wird nachher innerhalb weiterer 30 Minuten auf 140° C gesteigert. Nunmehr ist die Oxydation innerhalb 10 Minuten beendet. Nach Abkühlen wird die Bichromatlösung in einen Meßkolben gespült und in ihrem aliquoten Teil der Bichromatgehalt jodometrisch bestimmt. Aus der Konzentrationsabnahme der Bichromatlösung läßt sich

der Alkoholgehalt der abgewogenen Koazervatproben berechnen.

Um den Harzgehalt der Probe zu bestimmen, wurde das Gefäß (*G*) mit der zurückgebliebenen trockenen Substanz (Harz) wieder abgewogen. Der Wassergehalt ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Gewicht der eingewogenen Probe und dem des Alkohol-Harzgehaltes.

Um die Zuverlässigkeit der Methode nachzuprüfen, wurden Kontrollmessungen

a) mit absolutem Alkohol,
b) mit Alkohol-Wasser-Harz-Lösungen von verschiedener bekannter Zusammensetzung,
c) mit Koazervatproben, die aus derselben Harzlösung genommen wurden, unter verschiedenen Destillationsbedingungen (Temperatur, Dauer der Destillation)

ausgeführt.

Auf Grund der in der Tab. 2 angeführten Ergebnisse läßt sich feststellen, daß die Analysenwerte innerhalb der Fehlergrenzen miteinander befriedigend übereinstimmen.

Die Bestimmung erfolgte – wie bereits angegeben – auf zwei verschiedene Weisen, nämlich durch Titration mit dem Fällungsmittel und durch direkte Messung bei konstanter Harzkonzentration.

Bei der Titration mit reinem Wasser und mit verschiedenen Elektrolytlösungen hat sich die wesentliche Tatsache herausgestellt, daß die Titrationswerte, d. h. die Volumina der Fällungsmittel, bei denen die Koagulation gerade eintritt – und wie dies die Tab. 3 zeigt –, unabhängig von der Art und Konzentration des Elektrolyts sind. Man findet sogar bei den gesättigten Elektrolytlösungen dieselben Titrationswerte wie bei reinem Wasser. Dies beweist überzeugend, daß bei der Fällung des Harzes mit wässerigen Lösungen lediglich die Wasserkonzentration und nicht der eventuell anwesende Elektrolyt als primärer, wirksamer Faktor zu betrachten ist.

Die direkte Bestimmung der Koagulationswerte hat zu demselben Ergebnis geführt. Die in der Tab. 4 angegebenen Zahlenwerte bedeuten die Wassermengen in Mol/l, die zur Koagulation der Harzlösungen verschiedener Konzentration gerade nötig sind. Es ist zu ersehen, daß diese Werte bei gleicher Harzkonzentration für Wasser und für verschiedene Elektrolytlösungen dieselben sind.

Tabelle 2
Analyseergebnisse der wässerigen-alkoholischen Harzlösungen

Zusammensetzung der eingewogenen Harzlösungen in Prozent			Eingewogene Lösung in g	Gefundene Zusammensetzung in Prozent		
Harz	Alkohol	Wasser		Harz	Alkohol	Wasser
34,20	41,09	24,71	0,0740	34,06	40,50	25,44
38,17	34,44	27,39	0,0874	38,14	34,04	27,82
30,37	36,51	33,12	0,0741	30,25	36,10	33,65
34,07	38,90	27,03	0,0824	33,94	38,57	27,49

III. Versuchsergebnisse

1. Wie bereits unter II. 2 angedeutet, wurden zunächst, um die günstigsten Bedingungen der fraktionierenden Koagulation festzustellen, orientierende Koagulationsversuche ausgeführt. Es wurden die Koagulationswerte von Wasser, von verschiedenen Elektrolytlösungen für Harzlösungen verschiedener Konzentration bestimmt. Die Untersuchungen wurden mit alkoholischen und mit dioxanischen Harzlösungen ausgeführt.

Berechnet man aus den Titrationswerten die Koagulationswerte (Wassermenge in Mol/l) und die Harzkonzentrationen, die den mit Fällungsmittel versetzten Lösungen entsprechen, so erhält man die in der Tab. 5 dargestellten Zahlenwerte.

Die angegebenen Harzkonzentrationen beziehen sich auf die mit Fällungsmittel verdünnten Systeme. Trägt man auf der Abszisse die Harzkonzentrationen und auf

Tabelle 3
Titrationswerte (in ml) der verschiedenen Koagulatorlösungen für alkoholische Harzlösungen verschiedener Konzentration (Harzlösung: 5 ml)

Harzkonzentration in Prozent	Titrationswerte in ml						
	H_2O	Mit CO_2 gesättigtes Wasser	0,01 n NaCl	0,01 n Na_2SO_4	0,01 n $BaCl_2$	0,01 n $FeCl_3$	gesättigte NaCl-Lösung
1	3,4	3,4	3,4	3,4	3,3	3,3	3,3
2	3,3	3,3	3,3	3,3	3,2	3,2	3,2
3	3,2	3,3	3,2	3,2	3,2	3,1	3,2
4	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	3,1
5	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	3,1
6	3,1	3,2	3,2	3,2	3,2	3,1	3,1
7	3,1	3,2	3,2	3,1	3,1	3,1	3,1
8	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1	3,1
10	3,0	3,0	3,0	3,0	2,9	2,9	3,0
15	2,6	2,6	2,7	2,7	2,6	2,6	2,7

Tabelle 4

Koagulationswerte (Wasser in Mol/l) der verschiedenen Koagulatorlösungen für alkoholische Harzlösungen verschiedener Konzentration

Harzkonzentration in Proz.	Koagulationswerte in Mol/l		
	Wasser	0,01 n NaCl	0,01 n $BaCl_2$
0,6	22,2	22,3	22,4
1	21,8	21,8	21,9
2	21,2	21,3	21,3
3	21,2	21,2	21,3
4	21,2	21,2	21,2
5	21,2	21,2	21,2
6	21,1	21,1	21,2
8	21,0	21,1	21,1
10	19,1	19,1	19,3

In beiden Fällen nehmen die Koagulationswerte mit zunehmender Harzkonzentration entsprechend einer liegenden S-förmigen, einen Inflexionspunkt durchlaufenden Kurve ab. Eine starke Änderung zeigt sich unterhalb von 3 Proz. und oberhalb von 8 Proz. Harzkonzentration. Es ist für die fraktionierende Fällung sehr wesentlich, daß innerhalb dieser Konzentrationsgrenzen der Koagulationswert von der Harzkonzentration weitgehend unabhängig ist. Der eigenartige Verlauf dieser Kurven läßt sich mit der Dispersitätsgradänderung und mit der Abnahme des freien Lösungsmittels mit zunehmender Harzkonzentration erklären. Bei kleinen Konzentrationen hat man Lösungen von hohem Dispersitätsgrad und somit von großer Stabilität vor sich; mit zunehmender Harzkonzentration nimmt der Dispersitätsgrad infolge der Assoziation der Harzmoleküle und damit parallel die Widerstandsfähigkeit ab. Dazu kommt auch noch die Zunahme der an den Harzteilchen gebundenen Alkohol- bzw. Dioxan-

Tabelle 5

Aus Titrationswerten berechnete Koagulationswerte (in Mol/l) der verschiedenen Koagulatorlösungen für alkoholische Harzlösungen verschiedener Konzentration

Harzkonzentration in Prozent	Koagulationswerte in Mol/l						
	H_2O	Mit CO_2 gesättigtes Wasser	0,01 n NaCl	0,01 n Na_2SO_4	0,01 n $BaCl_2$	0,01 n $FeCl_3$	gesättigte Na-Cl-Lösung
0,6	22,5	22,5	22,5	22,5	22,0	22,0	22,0
1,2	22,0	22,0	22,0	22,0	21,7	21,7	21,7
1,8	21,7	22,0	21,7	21,7	21,7	21,3	21,7
2,4	21,7	21,7	21,7	21,7	21,7	21,3	21,3
3,0	21,7	21 7	21,7	21,7	21,7	21,3	21,3
3,7	21,3	21,7	21,7	21,7	21,7	21,3	21,3
4,3	21,3	21,7	21,7	21,7	21,3	21,3	21,3
4,9	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3
6,3	20,8	20,8	20,8	20,8	20,4	20,4	20,8
9,9	19,0	19,0	19,5	19,5	19,0	19,0	19,5

der Ordinate die auf zwei verschiedene Weisen bestimmten Koagulationswerte auf, so erhält man die in der Abb. 3 dargestellten Kurven. Wie zu ersehen, stimmen die auf zwei verschiedene Weisen bestimmten Koagulationswerte bei gleichen Harzkonzentrationen miteinander weitgehend überein.

Ganz ähnliche Ergebnisse erhält man auch bei der Koagulation der mit Dioxan als Lösungsmittel erhaltenen Harzlösungen (vgl. Tab. 6 u. die Kurve II in Abb. 3).

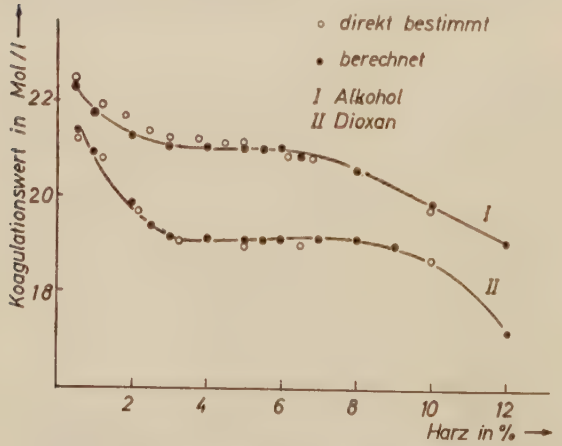


Abb. 3. Koagulationswerte der wässerigen Koagulatoren in Abhängigkeit von der Harzkonzentration

Tabelle 6

Titrationswerte (in ml) und Koagulationswerte (in Mol/l) des Wassers für dioxanische Harzlösungen verschiedener Konzentration

Harzkonzentration in Prozent	Titrationswerte in ml für 5 ml Harzlösung	Aus Titrationswerten berechnete Koagulationswerte in Mol/l	Direkt gemessene Koagulationswerte in Mol/l
0,61	—	21,7	21,8
1,00	3,2	—	21,3
1,25	—	20,8	—
2,00	—	—	20,5
2,50	—	20,4	—
3,00	—	—	20,0
3,20	—	20,4	—
4,00	2,9	—	19,8
5,00	2,9	—	19,7
5,10	—	20,0	—
6,00	—	—	19,6
6,50	—	19,4	—
8,00	2,8	—	19,4
10,00	2,7	—	17,5
10,30	—	17,5	—
15,00	2,3	—	—

menge mit zunehmender Harzkonzentration, womit der steil absteigende Endast der Kurve erklärlich ist.

Der Charakter des Verlaufes der Koagulationswert-Kurve ist von dem Durchschnittsmolekulargewicht des Harzpräparates weit-

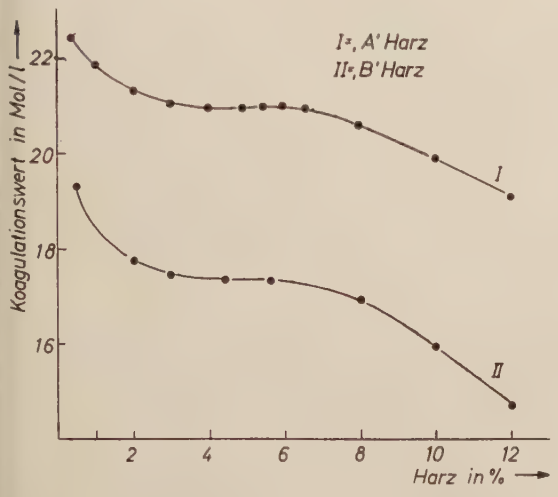


Abb. 4. Koagulationswerte von Harzen verschiedener Durchschnittsmolekulargewichte

gehend unabhängig. In der Abb. 4 sind die Koagulationswerte für die von uns untersuchten Präparate „*A*" und „*B*" mit Durchschnitts-

molekulargewicht 600 und 900 dargestellt. Wie zu ersehen, bestehen nur in den absoluten Koagulationswerten bedeutsame Unterschiede, und zwar in dem Sinne, daß beim Präparat von größerem Molekulargewicht die Koagulationswerte – wie dies auch zu erwarten ist – kleiner sind.

2. Für die fraktionierende Koagulation ist es gleichfalls von Bedeutung, inwiefern die unter sonst gleichen Bedingungen abgeschiedenen Harzmengen (in Proz.) von der Anfangskonzentration der Harzlösung abhängig sind.

Um dies beantworten zu können, wurden gleiche Mengen (je 100 ml) der alkoholischen Harzlösungen verschiedener Konzentration mit gleichen Mengen von wässerigen Kohlensäurelösungen versetzt und die abgeschiedene Harzmenge – wie unter II angegeben – bestimmt. Die Harzkonzentration wurde zwischen 3,5 und 26 Proz. variiert. Die Ergebnisse stellt graphisch die Abb. 5 dar, wo auf der Abszissenachse die Anfangskonzentration der Harzlösung und auf der Ordinate die abgeschiedene Harzmenge in Proz. aufgetragen sind. Es ist zu ersehen, daß sich der Prozentsatz des abgeschiedenen Harzes zwischen 5,5- und 14prozentiger Anfangskonzentration bedeutend weniger ändert als außerhalb dieses Konzentrationsgebietes. Diese Feststellung steht mit dem Befund von G. V. Schulz (5), ferner D. R. Morey und J. W. Tamblyn (6) in Übereinstimmung. Die genannten Autoren haben nämlich feststellen können, daß die Fraktionierbarkeit der Harzlösungen innerhalb eines bestimmten Konzentrationsgebietes durch die Anfangskonzentration des Harzes nicht wesentlich beeinflußt wird.

Auf Grund dieser orientierenden Bestimmungen war es angebracht, zu der Untersuchung der Fraktionierbarkeit Harzlösungen von 14 Proz. Anfangskonzentration anzuwenden.

3. Im folgenden wurden vor allem die Fällungskurven für verschiedene Elektrolytlösungen, wie CO_2, NaCl, Na_2SO_4 und $BaCl_2$ bestimmt.

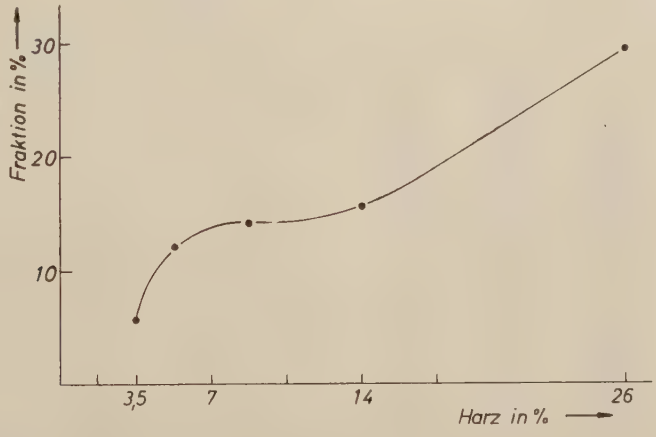


Abb. 5. Die Abhängigkeit der Menge der abgeschiedenen Fraktion von dem Harzgehalt der Ausgangslösung

Es wurde also die Abhängigkeit der koagulierten Menge von der zugesetzten Menge der Koagulatorlösung untersucht. Dies geschah mit der Absicht, den Einfluß der Art des Elektrolyts auf die fraktionierende Koagulation festzustellen. Es wurden je 5 ml der alkoholischen Harzlösungen von 14 Proz. Konzentration mit zunehmender Menge der Elektrolytlösungen versetzt, und in jeder Probe wurde die Harzkonzentration und die Menge in ml der von dem Koazervat abtrennbaren klaren Lösung bestimmt. Aus den in der Tab. 7 dargestellten Meßergebnissen erhält man die Fällungskurven, wenn man auf der Abszisse die Menge der Koagulatorlösung (in ml) und auf der Ordinate die Menge des bereits koagulierten Harzes aufträgt. Wie die Abb. 6 zeigt, liegen die zu den verschiedenen Elektro-

lyten gehörigen Ordinatenwerte auf einer gemeinsamen Kurve. Dies ist ein Beweis dafür, daß auch bei fraktionierender Fällung die Ausscheidung des Harzes in erster Linie durch den Wassergehalt des Systems be-

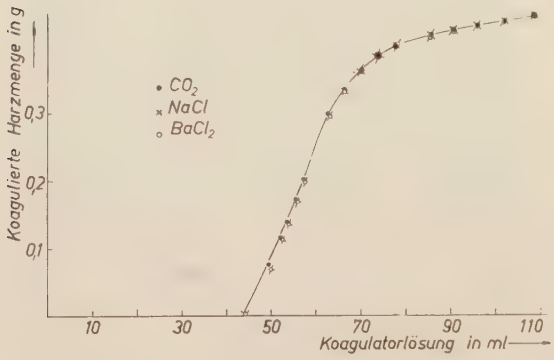


Abb. 6. Fällungskurve der alkoholischen Harzlösungen

stimmt wird. Es folgt also aus dieser Tatsache, daß zu fraktionierender Koagulation der Harzlösungen prinzipiell jeder beliebige Elektrolyt anwendbar ist.

Tabelle 7

Die Abhängigkeit der koagulierten Harzmenge von der Menge der Koagulatorlösung. Ausgangsmenge der Harzlösung: 5 ml

Koagulatorlösung in ml	Abgeschiedene Harzmenge in g			
	CO_2	NaCl	Na_2SO_4	$BaCl_2$
5,0	0,070	0,065	0,064	0,062
5,2	0,120	0,111	0,110	0,114
5,4	0,134	0,126	0,126	0,122
5,6	0,168	0,160	0,160	0,164
5,8	0,198	0,189	0,190	0,193
6,2	0,305	0,295	0,295	0,298
6,6	0,330	0,326	0,322	0,327
7,0	0,360	0,354	0,351	0,357
7,4	0,381	0,380	0,374	0,375
7,8	0,398	0,397	0,389	0,392
8,6	0,410	0,410	0,400	0,404
9,0	0,418	0,417	0,412	0,420
9,4	0,425	0,426	0,422	0,424
10,0	0,429	0,430	0,424	0,427
10,6	0,434	0,436	0,436	0,436
11,2	0,436	0,440	0,440	0,438

Die Kohlensäurelösung ist aber aus den bereits in der Einleitung angeführten Gründen gegenüber den anderen Elektrolyten vorzuziehen.

Dem Wesen nach haben auch die folgenden Untersuchungen zu derselben Schlußfolgerung geführt.

Es wurden aus einer 14prozentigen Harzlösung unter gleichen Bedingungen, also mit gleichen Mengen von verschiedenen Elektrolytlösungen, wie CO_2, NaCl, Na_2SO_4, $BaCl_2$ und $ZnCl_2$ sechs verschiedene Fraktionen isoliert. Die sorgfältig isolierten Koazervate wurden eingedampft, bei 140° C getrocknet, und der Rückstand wurde gewogen. Es wurde somit der Harzgehalt der einzelnen Fraktionen bestimmt. Es ergab sich, wie dies die Zahlenwerte in der Tab. 8 zeigen, daß der Harzgehalt der einzelnen, mit verschiedenen Koagulatorlösungen unter sonst gleichen Bedingungen abgeschiedenen Fraktionen weitgehend der gleiche, also von der Art des Elektrolyts gleichfalls unabhängig ist.

4. Es war im weiteren von Interesse nachzuprüfen, inwiefern sich die einzelnen, durch fraktionierende Koagulation isolierten Fraktionen bezüglich des Molekulargewichtes unterscheiden.

Zu diesem Zwecke wurden aus den untersuchten zwei Harzpräparaten („*A*" und „*B*") mit gesättigter Kohlensäurelösung fünf Fraktionen isoliert und ihr Durchschnittsmolekulargewicht nach der Methode von Rast bestimmt. Bei diesen Untersuchungen sind wir stets von 8prozentigen wässerigen alkoholischen Harzlösungen ausgegangen, die durch Auflösung der entsprechenden Harzmenge in einem Alkohol-Wasser-Gemisch 48:52 hergestellt wurden. Dieses Mengenverhältnis ergibt sich aus dem Titrationswert für die 14prozentige, rein alkoholische Lösung.

Es wurden je 100 ml der Harzlösungen nacheinander fünfmal mit je 10 ml Kohlensäurelösung versetzt, und nach jeder Zugabe der Koagulatorlösung wurde das entstehende Koazervat von der klaren Lösung getrennt, eingetrocknet, und die getrocknete Substanz wurde zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet.

Es ist aus den Messungsergebnissen, die in der Tab. 9 zusammengestellt sind, zu ersehen, daß sich mit zunehmender Menge der zugesetzten Kohlensäurelösung Fraktionen abgestuften Durchschnittsmolekulargewichts abscheiden. Die Einheitlichkeit der einzelnen Fraktionen wird freilich durch die fraktionsweise zugesetzten Koagulatormengen bestimmt.

5. Es sind im allgemeinen über die Konzentrationsverteilung der Komponenten in koazervierten Systemen ausführlichere Untersuchungen nur in sehr beschränkter Anzahl zu finden. Indem sich nach unseren, mit größ-

Tabelle 8

Die Abhängigkeit der abgeschiedenen Harzmenge von der Art der Koagulatorlösung

Koagulator	Abgeschiedene Harzmenge in Proz.					
	I. Fraktion	II. Fraktion	III. Fraktion	IV. Fraktion	V. Fraktion	VI. Fraktion
$H_2O + CO_2$	13,95	31,50	12,90	7,26	9,26	4,50
0,01 n NaCl	13,92	32,30	12,20	7,40	9,45	4,20
0,01 n Na_2SO_4	13,80	31,95	12,07	7,05	9,35	4,20
0,01 n $BaCl_2$	14,70	30,90	11,63	6,82	8,62	4,10
0,01 n $ZnCl_2$	14,10	32,10	12,05	7,10	9,06	4,30

Tabelle 9
Durchschnittsmolekulargewichte der abgetrennten Harzfraktionen

Harzpräparat	Parallele Messungen	I. Fraktion		II. Fraktion		III. Fraktion		IV. Fraktion		V. Fraktion	
		Harzgew. in %	Molgew.	Harzgew. in %	Molgew.	Harzgew. in %	Molgew.	Harzgew. in %	Molgew.	Harzgew. in %	Molgew.
A	1.	14,04	830	31,46	582	12,77	463	7,39	370	9,40	260
	2.	14,20	820	31,93	572	12,92	455	7,18	360	9,10	265
	3.	13,62	826	32,15	581	13,00	450	7,22	362	9,29	254
B	1.	12,92	1590	13,70	917	9,60	650	6,70	540	11,00	450
	2.	12,80	1610	13,97	922	9,80	664	6,47	550	11,18	445

ter Sorgfalt ausgeführten Untersuchungen die Koagulation der Phenol-Formaldehydharze in alkoholischer Lösung mit wässerigen Neutrallösungen und insbesondere mit Kohlensäurelösungen als ein einfacher und reproduzierbarer Koazervationsvorgang erwies, lag auf der Hand, die experimentellen Untersuchungen an diesen – quasi als an Modellsystemen – auch auf die allgemeinen Fragen der Koazervation auszudehnen. Es taucht vor allem als eine primäre Frage auf, in welchem Sinne und in wie großem Maße die Zusammensetzung der Koazervate, die durch fraktionierende Fällung isoliert werden können, von den ausschlaggebenden Faktoren, in erster Linie von der Menge des Fällungsmittels, in unserem Falle von der Menge der zugesetzten wässerigen Lösung, abhängig ist.

Um diese Frage zu prüfen, wurden aus den von uns untersuchten Harzpräparaten durch fraktionierende Fällung je sechs Fraktionen isoliert. Die einzelnen Fraktionen wurden stets mit gleichen Fällungsmittelmengen abgeschieden. Die Koazervate wurden auf ihren Harz-, Alkohol- und Wassergehalt analysiert. Die Versuchsergebnisse sind in der Tab. 10 angegeben.

Aus den angegebenen Zahlenwerten läßt sich folgendes feststellen:

a) Die Zusammensetzung der einzelnen Koazervate zeigt je nach der Menge des Fällungsmittels bedeutsame Unterschiede, sie ist aber von der Art des als Koagulator wirkenden Elektrolyts weitgehend unabhängig. Dies ist erneut ein Beweis dafür, daß bei der Koazervation der Harzlösungen die Ausscheidung des Harzes der löslichkeitsvermindernden Wirkung des Wassers, bzw. der Abnahme der Konzentration des Alkohols zuzuschreiben ist.

b) Die pro 1 g Harz gebundene Alkoholmenge in Koazervaten ist stets größer als der Durchschnittswert für das ganze System. Das abgeschiedene Harz reißt also relativerweise stets eine größere Alkoholmenge als Wassermenge mit.

c) Mit zunehmender Menge des Fällungsmittels, also mit abnehmendem Durchschnittsmolekulargewicht, nimmt die pro 1 g Harz gebundene Menge des gesamten Dispersionsmittels (Alkohol + Wasser) ab. Die Beziehung zwischen der gebundenen Menge des Dispersionsmittels und der Wasserkonzentration des gesamten Systems ist – wie dies Abb. 7 zeigt – linear.

d) Mit zunehmendem Durchschnittsmolekulargewicht der abgeschiedenen Harzfraktionen nimmt im Koazervat das Verhältnis des Wassergehaltes zu dem

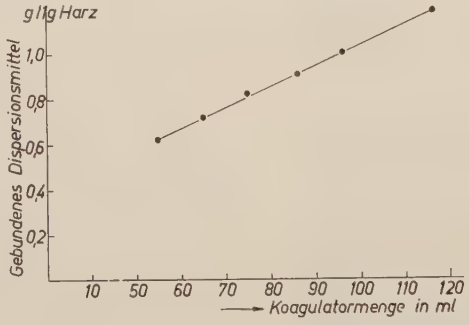


Abb. 7. Die Abhängigkeit des gebundenen Dispersionsmittels in den Koazervaten von der Koagulatormenge

Alkoholgehalt zu. Die Fraktionen größeren Dispersitätsgrades reißen also aus der wässerigen Alkohollösung verhältnismäßig mehr Wasser mit als die gröberen Fraktionen. Die Beziehung zwischen der gebundenen Wassermenge und der Koagulatormenge ist – wie dies Abb. 8 zeigt – gleichfalls linear.

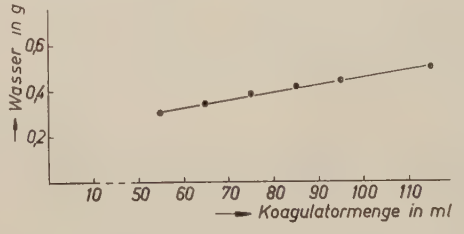


Abb. 8. Die Abhängigkeit des gebundenen Wassers in den Koazervaten von der Koagulatormenge

Die größere Hydrophilität der feineren Fraktionen dürfte teilweise darauf zurückgeführt werden können, daß die kleineren Moleküle an hydrophilen CH_2OH-Gruppen verhältnismäßig reicher, infolgedessen hydrophiler sind als die Moleküle der gröberen Fraktionen. Allerdings wird man in dieser Beziehung möglicherweise auch mit der von den Kon-

Tabelle 10

Die Zusammensetzung der mit verschiedenen Elektrolytlösungen verschiedener Konzentration erhaltenen Harzfraktionen

Fraktion	Koagulatorlösung	Koagulatormenge	Alkoholgehalt des Dispersionsmittels im gesamten System in Proz.	Alkoholgehalt pro 1 g Harz im gesamten System in g	Zusammensetzung der Koazervate			Die durch 1 g Harz gebundenen Mengen der Bestandteile in Koazervaten				
					Alkohol in %	Harz in %	Wasser in %	Alkohol u. Wasser in g	Alkohol		Wasser	
									in g	in %	in g	in %
A/I	0,01 n NaCl	56	43,32	4,986	30,48	46,13	23,39	1,169	0,661	56,54	0,508	43,46
	0,01 n Na_2SO_4		43,22	5,009	30,73	45,38	23,89	1,203	0,678	56,36	0,525	43,64
	0,01 n $BaCl_2$		43,38	4,979	31,33	45,23	23,44	1,208	0,693	57,37	0,515	42,63
	0,1 n $BaCl_2$		43,36	4,975	30,80	45,06	24,14	1,200	0,684	57,00	0,516	43,00
	0,01 n $ZnCl_2$		43,50	5,014	30,84	45,10	24,06	1,190	0,670	56,90	0,520	43,10
	$H_2O + CO_2$		43,40	4,990	30,68	45,52	23,80	1,178	0,663	56,75	0,515	43,25
A/II	0,01 n NaCl	66	37,89	5,122	28,80	49,97	21,23	1,014	0,569	56,11	0,444	43,89
	0,01 n Na_2SO_4		38,04	5,152	28,95	50,51	20,54	0,989	0,561	56,72	0,428	43,28
	0,01 n $BaCl_2$		37,99	5,085	28,52	49,80	21,68	1,008	0,573	56,84	0,435	43,16
	0,1 n $BaCl_2$		37,93	5,100	28,84	49,91	21,25	1,004	0,571	56,88	0,433	43,12
	0,01 n $ZnCl_2$		38,00	5,151	28,50	50,50	21,00	0,996	0,564	56,62	0,432	43,38
	$H_2O + CO_2$		37,90	5,098	28,84	49,70	21,46	0,999	0,558	56,76	0,441	43,24
A/III	0,01 n NaCl	76	34,02	7,490	25,85	53,06	21,09	0,888	0,497	55,97	0,391	44,03
	0,01 n Na_2SO_4		33,98	7,480	26,53	52,38	21,09	0,903	0,511	56,59	0,393	43,41
	0,01 n $BaCl_2$		33,83	7,500	26,63	53,30	20,07	0,876	0,498	56,86	0,378	43,14
	0,1 n $BaCl_2$		33,99	7,430	27,10	52,90	20,00	0,890	0,502	56,40	0,388	43,60
	0,01 n $ZnCl_2$		34,04	7,550	26,58	52,65	20,77	0,899	0,505	56,18	0,394	43,82
	$H_2O + CO_2$		33,86	7,504	26,80	52,99	20,21	0,881	0,511	56,08	0,370	43,92
A/IV	0,01 n NaCl	86	30,13	8,332	25,00	54,42	20,58	0,838	0,460	54,90	0,378	45,10
	0,01 n Na_2SO_4		30,32	8,480	25,61	54,14	20,25	0,828	0,462	55,60	0,366	44,40
	0,01 n $BaCl_2$		30,33	8,371	25,14	54,34	20,52	0,840	0,473	55,03	0,367	44,97
	0,1 n $BaCl_2$		30,17	8,462	25,26	54,40	20,34	0,838	0,466	54,96	0,372	45,04
	0,01 n $ZnCl_2$		—	—	25,26	54,14	20,60	0,847	0,473	55,83	0,374	44,17
A/V	0,01 n NaCl	96	25,77	9,080	22,48	58,00	19,52	0,725	0,388	53,62	0,336	46,38
	0,01 n Na_2SO_4		26,00	9,091	22,74	58,10	19,16	0,721	0,390	54,09	0,331	45,91
	0,01 n $BaCl_2$		25,90	9,120	23,04	57,74	19,22	0,732	0,400	54,60	0,332	45,40
	0,1 n $BaCl_2$		25,83	9,128	22,80	57,66	19,54	0,734	0,396	53,95	0,338	46,05
	0,01 n $ZnCl_2$		—	—	23,03	57,92	19,05	0,736	0,400	54,35	0,336	45,65
A/VI	0,01 n NaCl	116	23,00	11,28	20,80	60,61	18,59	0,649	0,343	52,85	0,306	47,15
	0,01 n Na_2SO_4		23,16	11,60	20,82	60,57	18,61	0,650	0,338	52,00	0,312	48,00
	0,01 n $BaCl_2$		23,23	11,61	20,68	60,94	18,38	0,642	0,339	52,82	0,303	47,18
	0,1 n $BaCl_2$		23,04	11,77	20,79	60,40	18,81	0,656	0,350	53,35	0,306	46,65
	0,01 n $ZnCl_2$		—	—	20,50	60,50	19,00	0,652	0,344	52,76	0,308	47,24
B/I	0,01 n $BaCl_2$	45	50,51	5,605	32,00	46,17	21,83	1,211	0,719	59,37	0,492	40,63
B/II		50	44,12	5,945	30,33	48,20	21,47	1,110	0,656	58,96	0,454	41,04
B/III		55	40,65	6,494	28,94	50,10	20,96	1,075	0,624	58,05	0,451	41,95
B/IV		60	38,17	7,010	28,14	51,39	20,47	1,000	0,579	57,80	0,421	42,20
B/V		70	34,60	7,723	27,10	53,02	19,88	0,933	0,539	57,70	0,394	42,30
B/VI		80	31,45	8,326	26,51	54,43	19,06	0,869	0,502	57,60	0,367	42,40

zentrationsverhältnissen abhängigen Massenwirkung der Komponenten zu rechnen haben.

6. Konsequenterweise taucht im nächsten Schritt u. a. die Frage auf, wieweit die Zusammensetzung des Koazervates bzw. die der darüberstehenden Lösung von dem gesamten Harzgehalt des Systems bei gleichem Mengenverhältnis der flüssigen Komponenten (Alkohol + Wasser) abhängig ist. Zur experimentellen Untersuchung dieser Frage sind insbesondere die mit Kohlensäurelösungen isolierbaren, möglichst einheitlichen Fraktionen geeignet.

Die diesbezüglichen Untersuchungen wurden auf folgende Weise ausgeführt:

Es wurden aus je 100 ml von drei wässerigen-alkoholischen Harzlösungen mit 3, 8 und 15 Proz. Harzgehalt mit je 10 ml wässeriger Kohlensäurelösung unter sonst gleichen Bedingungen die ersten Fraktionen abgeschieden. Aus den Fraktionen wurden verschiedene Mengen (m) abgewogen, in gleichen Alkoholmengen gelöst, und

die Lösungen wurden mit gleichen Mengen wässeriger Kohlensäurelösung koaguliert. Das Endvolumen war also bei jeder Probe dasselbe. Bei dieser zweiten Koagulation war der Alkohol- und Wassergehalt der Systeme derselbe wie bei der Abscheidung der ursprünglichen Koazervate. Nunmehr wurde nach Zentrifugieren der Proben die Harzkonzentration (l) in den von den Koazervaten abtrennbaren klaren Lösungen bestimmt. – Diese Messungen wurden sowohl mit den flüssigen Koazervaten, als auch mit den aus ihnen durch Eintrocknen erhaltenen festen Harzfraktionen ausgeführt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in der Tab. 11 und in Abb. 9 dargestellt.

Tabelle 11

Die Löslichkeit der Fraktionen aus der relativen Bodenkörpermenge

A. Flüssige Koazervate

Koazervat aus 3 proz. Harzlösung		Koazervat aus 8 proz. Harzlösung		Koazervat aus 15 proz. Harzlösung	
m in g	l g/100 ml	m in g	l g/100 ml	m in g	l g/110 ml
0,683	0,443	0,451	0,63	0,615	1,12
1,272	0,642	0,932	1,02	1,352	1,94
2,404	0,772	1,532	1,21	2,531	2,83
3,562	0,804	2,044	1,33	4,703	3,72
		3,881	1,44	5,553	3,95

B. Aus den Koazervaten erhaltene feste Harze

Harz aus 3 proz. Harzlösung		Harz aus 8 proz. Harzlösung		Harz aus 15 proz. Harzlösung	
m in g	l g/100 ml	m in g	l g/100 ml	m in g	l g/100 ml
0,322	0,450	0,205	0,65	0,252	1,16
0,593	0,630	0,427	1,07	0,554	1,98
1,124	0,765	0,702	1,19	1,040	2,85
1,673	0,808	0,954	1,35	1,930	3,73
		1,722	1,42	2,272	3,99

Es ist aus den Versuchsergebnissen zu ersehen, daß die Harzkonzentration der von den Koazervaten abtrennbaren Harzlösungen von dem Harzgehalt des Systems abhängig ist, und zwar mit seiner Zunahme entsprechend einer monoton ansteigenden und zu einem Endwert konvergierenden Kurve zunimmt. Bemerkenswert ist auch der Befund, daß der Verlauf der l, m-Kurve stark davon abhängt, wie groß die Harzkonzentration der Ausgangslösungen ist, aus denen die Koazervate unter sonst gleichen Bedingungen gefällt werden.

Man hat hier dem Wesen nach einen Fall der Bodenkörperabhängigkeit der Kolloidlöslichkeit vor sich, wie dies im allgemeinen in der Bodenkörperregel zum Ausdruck gelangt. Es läßt sich ferner aus dem verschiedenen Verlauf der l, m-Kurven für die drei verschiedenen Fraktionen darauf schließen, daß bei der fraktionierenden Koagulation die Konzentration der Ausgangslösung auf die Zusammensetzung und Beschaffenheit der Fraktionen einen entscheidenden Einfluß hat.

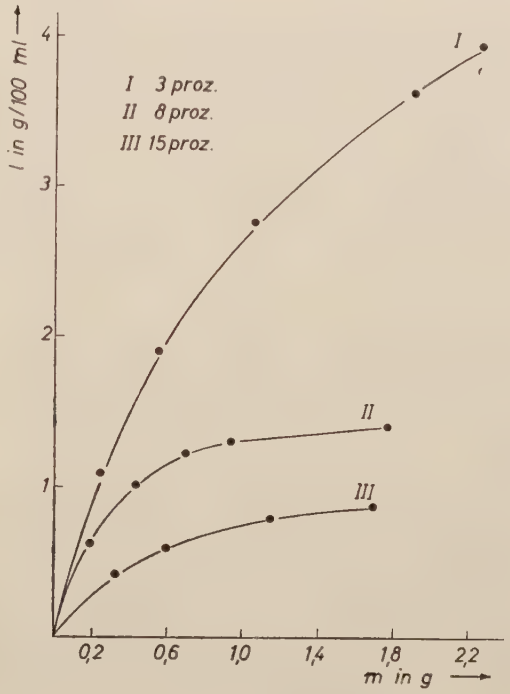


Abb. 9. Erklärung siehe Text

Es lag an der Hand, zunächst daran zu denken, daß die starke Abhängigkeit der Peptisierbarkeit von der relativen Menge des Koazervates eventuell auf die peptisierende Wirkung der hochdispersen, mitgerissenen Bestandteile („Verunreinigungen") zurückzuführen ist.

Um diese Möglichkeit experimentell nachzuprüfen, wurde die aus 8prozentiger Harzlösung hergestellte Fraktion mit wiederholter Auflösung und Ausfällung gereinigt. Die Fraktion wurde in Alkohol gelöst und mit gleicher Menge von Kohlensäurelösung, wie bei der ersten Ausscheidung, ausgefällt. Diese Operation wurde fünfmal wiederholt.

Mit der auf diese Weise gereinigten Fraktion wurden die quantitativen Messungen bezüglich der Löslichkeit aus der relativen Harzmenge unter gleichen Bedingungen wie oben angegeben ausgeführt.

Wie aus den Meßergebnissen in der Tab. 12 und Abb. 10 zu ersehen ist, hat sich das Verhalten der iso-

Tabelle 12

Die Abhängigkeit der Löslichkeit der gereinigten Harzfraktion von der relativen Bodenkörpermenge

m in g	l in g/100 ml
0,10	0,23
0,19	0,31
0,52	0,27
0,85	0,22
1,07	0,21

lierten Harzfraktion infolge der wiederholten Auflösung und Ausfällung wesentlich verändert.

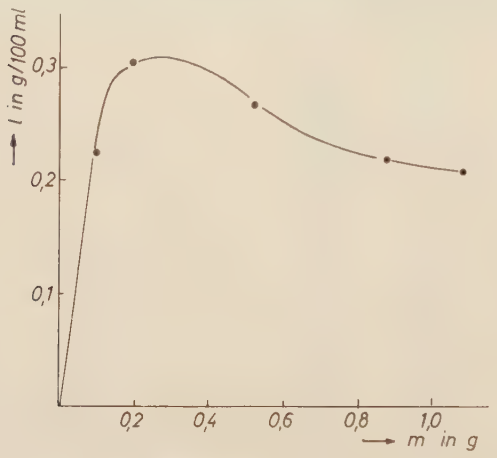


Abb. 10. Erklärung siehe Text

Die Konzentration der von dem Bodenkörper abtrennbaren Lösung ändert sich jetzt mit zunehmender relativer Harzmenge entsprechend einer Maximumkurve, und nicht – wie ursprünglich vor der Reinigung – einer monoton ansteigenden Kurve. Damit wird unsere Vermutung, daß die erste Fraktion, die aus einer alkoholischen Harzlösung isoliert wird, peptisierend wirkende, durch wiederholte Fällung entfernbare, offenbar hochdisperse Bestandteile enthält, bestätigt. Werden diese Bestandteile entfernt, so tritt bei der Peptisation der Einfluß der Assoziation mit zunehmender Konzentration in den Vordergrund, womit das Maximum der l, m-Kurve zwanglos erklärbar ist.

7. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich die Phenol-Formaldehydharze aus ihren alkoholischen und dioxanischen Lösungen mit wässerigen Elektrolytlösungen weitgehend reproduzierbar fraktionieren lassen. Die Einheitlichkeit der isolierten Fraktionen ist lediglich von den einzeln zugegebenen Mengen der Koagulatorlösung abhängig. Unsere in der Einleitung gestreifte Annahme, daß bei der Fraktionierung der Harzlösungen mit wässerigen Elektrolytlösungen, mit zwei Teilvorgängen, nämlich einmal mit der Emulsionsbildung infolge der Herabsetzung der Löslichkeit durch Erhöhung des Wassergehaltes und dann mit der Koazervation der ausgeschiedenen, aber stark solvatisierten Harzteilchen zu rechnen ist, wurde mit den angeführten Versuchsergebnissen weitgehend bestätigt. Die Unabhängigkeit der Koagulationswerte (berechnet im Volumen der Koagulatorlösung) und nicht weniger die Unabhängigkeit der Zusammensetzung der unter sonst gleichen Bedingungen entstehenden Koazervate von der Art und Konzentration des anwesenden Elektrolyts ist ein überzeugender Beweis dafür, daß die Anwesenheit des Elektrolyts lediglich zum Hervorrufen der Koazervation der infolge der Erhöhung des Wassergehaltes entstandenen Emulsion nötig ist. Aus dieser Tatsache ergibt sich zwanglos der Vorteil der Anwendung der wässerigen Kohlensäurelösung zur fraktionierenden Koagulation der alkoholischen Harzlösungen.

In der Abhängigkeit der Zusammensetzung der Koazervate von den maßgebenden Variablen, wie vor allem dem relativen Harzgehalt des Systems und der Zusammensetzung des Dispersionsmittels (Alkohol: Wasser), kommt das grundlegende kolloidchemische Prinzip eindeutig zum Ausdruck, daß bei der Koazervation der stark solvatisierten Systeme sowohl der Dispersitätsgrad wie die Lyophilität bzw. die Änderung dieser zwei Variablen eine entscheidende Rolle spielt. Es beweisen ja die Versuchsergebnisse sehr deutlich, daß mit zunehmendem Dispersitätsgrad – also mit abnehmendem Molekulargewicht – die Empfindlichkeit der Lösungen abnimmt und die Hydrophilität zunimmt. Die abgeschiedenen Fraktionen reißen um so größere Wassermengen mit sich, je größer ihr Dispersitätsgrad ist. Die Ausscheidung der Harzkoazervate ist somit weder der einfachen Koagulation der lyophoben Sole, noch der Entmischung von zwei Flüssigkeiten gleichzusetzen. Diese Tatsache bildet jedenfalls große Schwierigkeiten, um die Verteilungsverhältnisse theoretisch recht quantitativ, funktionsmäßig behandeln zu können. Andererseits sind die in der vorliegenden Arbeit angeführten Versuche bzw. ihre Ergebnisse so weitgehend reproduzierbar, daß man das Phenolharz-Alkohol-Wasser-System zu exakten experimentellen Untersuchungen der Koazervationsvorgänge mit allem Recht als ein besonders geeignetes Modellsystem anzusehen hat.

Es ist jedenfalls zu betonen, daß sich unsere Feststellungen prinzipiell nicht nur auf die Phenol-Formaldehyd-Harze beschränken. In Anbetracht der theoretischen und nicht weniger der praktischen Bedeutung der behandelten Fragen scheint es wünschenswert, die angeführten Untersuchungen zu erweitern bzw. auch auf andere Systeme auszudehnen.

Zusammenfassung

1. Es wird die fraktionierende Koagulation von in Alkohol und Dioxan gelösten Phenol-Formaldehyd-Harzen mit wässerigen Elektrolytlösungen untersucht.

2. Die Ausscheidung des Harzes aus alkoholischen Lösungen durch wässerige Elektrolytlösungen erfolgt unter Bildung von wasser- und alkoholhaltigen Koazervaten. Beim Zusatz von reinem Wasser entsteht nur eine Harzemulsion.

3. Es wird gezeigt, daß bei der Koagulation der alkoholischen Harzlösungen mit wässerigen Elektrolytlösungen lediglich der Wassergehalt des Systems und nicht die Art und Konzentration des anwesenden Elektrolyts entscheidend ist. Die Koagulationswerte – in Wasserkonzentration ausgedrückt – sind ja von Art und Konzentration des Elektrolyts unabhängig. Daraus folgt der Vorteil der Anwendung der wässerigen Kohlensäurelösungen zur fraktionierenden Koagulation der alkoholischen Harzlösungen.

4. Es wird die Abhängigkeit der ausgeschiedenen Harzmenge von der zugesetzten Fällungsmittelmenge, d. h. die sog. Fällungskurve bestimmt. Die ermittelten Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen zeigen, daß sich mit zunehmendem Wassergehalt des Systems immer mehr die Fraktionen von kleinerem Molekulargewicht ausscheiden.

5. Es wird die Zusammensetzung der einzelnen, durch fraktionierende Koagulation isolierten Koazervate untersucht. Es wird der Harz-, Alkohol- und Wassergehalt der Koazervate bestimmt und mit dem Ausgangssystem verglichen. Es lassen sich folgende Charakteristika feststellen:

a) Die Zusammensetzung der unter sonst gleichen Bedingungen mit verschiedenen Elektrolytlösungen getrennten Fraktionen ist von Art und Konzentration des Elektrolyts unabhängig.

b) Der relative Alkoholgehalt (pro 1 g Harz gerechnete Alkoholmenge) ist in den Fraktionen stets größer als in der Ausgangslösung.

c) Mit zunehmendem Dispersitätsgrad nimmt in den Koazervaten der relative Alkoholgehalt ab, und der relative Wassergehalt nimmt zu. Die Hydrophilität der feineren Fraktionen ist also größer als die der gröberen, mit kleineren Wassermengen gefällten Fraktionen.

6. Durch wiederholte Auflösung und Koagulation lassen sich aus den isolierten Fraktionen hochdisperse Bestandteile entfernen. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wird auf die Bedeutung der Bodenkörperabhängigkeit der Löslichkeit bei der Reinigung der Koazervate hingewiesen.

Schrifttum

1) Nowack und R. Hessen, D.R.P. 750.270. 16. 9. (1935); 761.512. 3. 8. (1936). – R. E. Vogel, Kunststoffe **42**, 17 (1952). – Zusammenfassende Literatur: Cragg, L. H. and H. Hammerschlag, Chem. Revs. **30**, 79 (1946).

2) Wanscheid, A., A. Itenberg und A. Andrejewa, Ber. **69**, 1900 (1936).

3) Müller, H. Fr. und I. Müller, Kunststoffe **37**, 75 (1947); **38**, 23 (1948); **38**, 221 (1948); **41**, 186 (1951); **42**, 1 (1952); **42**, 193 (1952).

4. Kern, W. und H. Kämmerer, Z. makromol. Chem. **6**, 206 (1951).

5) Schulz, G. V., Z. phys. Chem. A. **179**, 321 (1937).

6) Morey, D. R. and J. W. Tamblyn, J. Phys. Chem. **50**, 12 (1946); J. Phys. and Coll. Chem. **51**, 721, (1947).

From the Chemical Laboratories, University Allahabad (India)

Conductometric and Electrometric Studies of Ferric Succinate

By S. K. Bose and S. P. Mushran

With 4 figures

(Received Oktober 13, 1956)

Sodium succinate and ferric chloride interact to produce a gelatinous precipitate, and at suitable concentrations of the interacting solutions a gel or a colloidal solution is obtained (1). In this paper we have investigated the precipitation effected by the progressive addition of sodium succinate to a ferric chloride solution.

Stock solutions of G. R. ferric chloride and sodium succinate were prepared, and their compositions checked by usual estimations. Measurements of the variations of p_H of the mixtures obtained by the progressive addition of sodium succinate solution to a fixed volume of ferric chloride solution were carried out with glass electrodes. The conductance of the mixtures kept at 32°C were determined with Leeds Northrup's Kohlrausch slide wire operated by A. C. mains with an audio frequency oscillator in the circuit. Four different concentrations of ferric chloride and sodium succinate were taken for the four sets of experiments which are given against each graph.

Discussion

It is well known that a solution of $FeCl_3$ is partially hydrolysed containing some free HCl and if to such a solution we add the solution of a salt of a weak acid as sodium succinate, the free acid will react with the alkali present in the salt solution. In other words, there will be a decrease in electrical conductance. But with the progressive addition of sodium succinate solution the ferric ions are being continuously replaced by sodium ions. As the equivalent conductance of sodium ions is greater than that of the ferric (2) ions a gradual increase in the electrical conductance is likely to be observed till the reaction

$$2\,FeCl_3 + 3\,(CH_2COONa)_2 = Fe_2(CH_2COO)_6 + 6\,NaCl,$$

is complete.

A perusal of the curves however, shows that there is a drop in electrical conductance in earlier stages due to the neutralization of the

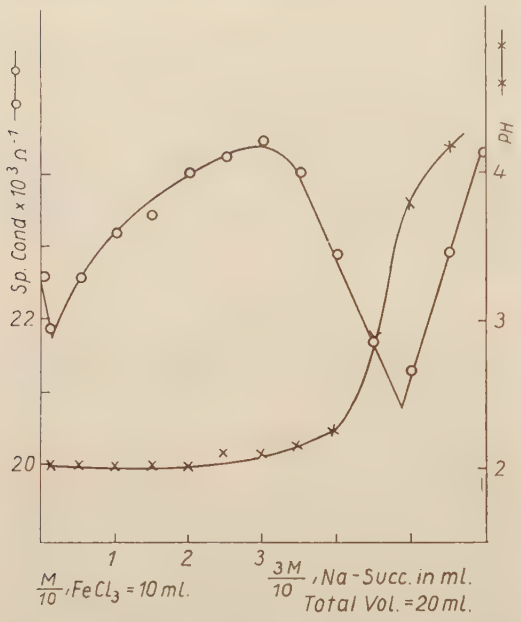


Fig. 1. Specific conductivity and p_H as function of the amount of sodium succinate, concentration of ferric chlorid M/10

HCl present in a ferric chloride solution (also cf. the results of Yadava and Ghosh (3) for the interaction of $FeCl_3$ and Na silicate solution).

This drop is followed by an increase in electrical conductance proceeding up to a maximum and then the conductance quickly falls to a point where the ferric chloride and

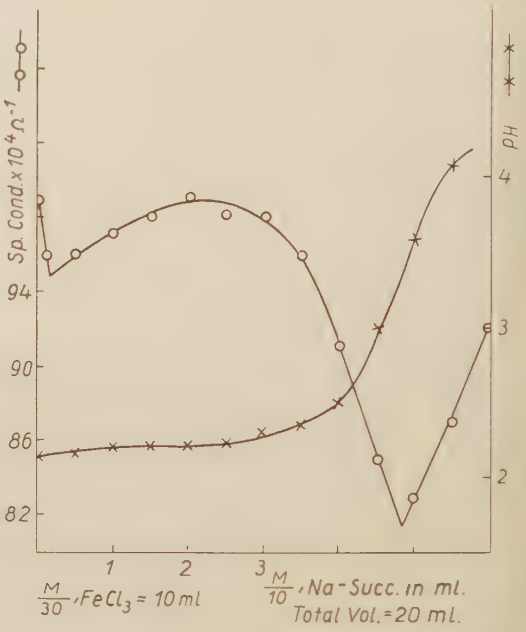


Fig. 3. The same. Concentration of ferric chlorid M/30

sodium succinate solutions are practically in equivalent amounts. This fall in conductance beyond the maximum point however suggests that at this stage the precipitating material carries down some sodium ions as well, possibly due to the formation of a complex

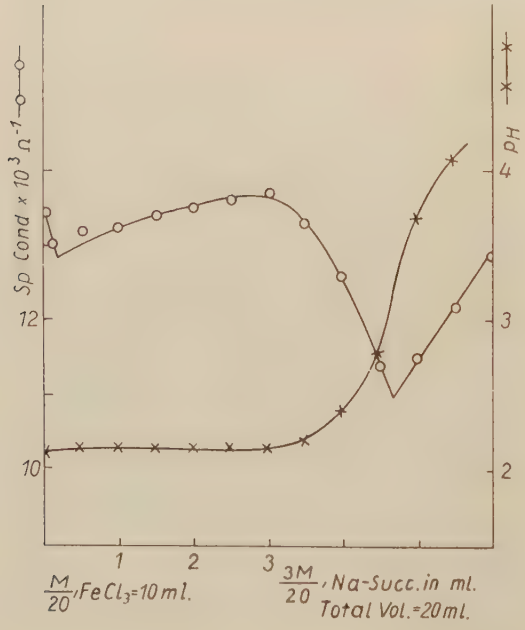


Fig. 2. The same. Concentration of ferric chlorid M/20

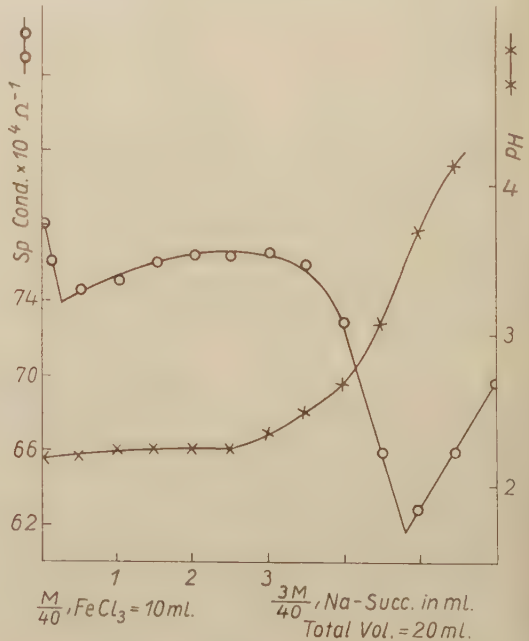


Fig. 4. The same. Concentration of ferric chlorid M/40

salt. It will be seen from the graphs that these maximum points occur when the ferric chloride and sodium succinate solutions are in the ratio of 5:3 equivalents and this value has a tendency to slightly increase with the dilution of ferric chloride and sodium succinate interacting. The above results therefore lead to the conclusion that the precipitate obtained is a mixture of hydrous ferric oxide and ferric succinate which is also contaminated with some sodium succinate and ferric chloride, possibly as a double or a complex salt. We further find from the conductance graphs that completion of reaction occurs a little earlier because the gelatinous precipitate has a high absorptive capacity for ferric ions.

The curves of the p_H variations are bilogarithmic in nature and usually the inflexion occurs where ferric chloride and sodium succinate are in equivalent amounts. These curves are very much similar to those obtained by Britton for various insoluble hydroxides produced by the interaction of their soluble salts and an alkali. Exactly similar results have been reported by Yadava and Ghosh for various insoluble silicates, especially of those metals which yield easily hydrolysable salts.

We are therefore, of the opinion that the precipitate obtained by the interaction of ferric chloride and sodium succinate obeyes stoichiometric relation with respect to the two solutions interacting, but the precipitate appears to be of sufficiently complex composition containing hydrous ferric oxide, ferric succinate and also an insoluble double or complex salt of ferric chloride and sodium succinate.

Summary

The changes in conductivity during the formation of colloidal ferric succinate by the interaction of ferric chloride and sodium succinate have been investigated. It has been observed that initially there is a decrease of conductivity on the addition of sodium succinate to a fixed quantity of ferric chloride. This is due to the neutralisation of free hydrochloric acid present in ferric chloride. On further addition of sodium succinate the conductivity increases slightly followed by a marked decrease. The increase is due to the formation of sodium chloride by the interaction of ferric chloride and sodium succinate and the decrease is certainly due to the formation of colloidal ferric succinate and other complexes. The conductivity finally increases after the equivalence point is reached due to the presence of excess of sodium succinate. The electrometric titration curve shows an inflexion point corresponding to the equivalence points of the reactants.

Zusammenfassung

Die Leitfähigkeitsänderungen während der Bildung von kolloidem Ferrisuccinat durch die Wechselwirkung zwischen Ferrichlorid und Natriumchlorid wurden untersucht. Bis zu einer bestimmten Menge an Ferrichloridzugabe zum Natriumsuccinat sinkt zunächst die Leitfähigkeit ab. Das ist einer Neutralisation von freier Salzsäure im Ferrichlorid zuzuschreiben. Die weitere Zugabe steigert die Leitfähigkeit leicht, bis ein starkes Absinken folgt. Die Steigerung wird durch Bildung von Natriumchlorid aus Ferrichlorid und Natriumsuccinat verursacht. Der Abfall ist sicher der Bildung von kolloidem Ferrisuccinat und weiteren Komplexen zuzuschreiben. Nach Erreichen des Äquivalenzpunktes steigt die Leitfähigkeit entsprechend dem Überschuß an Natriumsuccinat an. Die elektrometrische Titrationskurve zeigt einen Inflexionspunkt entsprechend den Äquivalenzpunkten der reagierenden Substanzen.

References

1) Mushran and Prakash, Nature, **163**, 878 (1949).
2) Gupta and Ghosh, Z. anorg. Chem. **279**, 212 (1955).
3) Yadava and Ghosh, Proc. Ind. Sci. Cong. **44**, (3), 97, 99 (1957); Yadava, Doctoral Thesis (Allahabad Univ. 1955).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Studies in Coagulation

Part IV. Coagulation of Hydrous Stannic Oxide Sol

By Rama Shanker Rai and Satyeshwar Ghosh

With 7 tables

(Received Oktober 5, 1956)

Coagulation of colloidal hydrous stannic oxide was studied by a large number of workers, notably among them being Wintgen (1), Pauli (2), Weiser (3), and Aditya (4). According to Wintgen the process of coagulation is a double decomposition reaction, in which the cations form insoluble stannates to coagulate the sol in equivalent concentration. Weiser (3) did not find an equivalence in the precipitation value and he reported that during the coagulation of hydrous stannic oxide, cations of the coagulating electrolyte displace ammonium ions in the diffused outer layer surrounding the particles. B. N. Ghosh (5) noted that α- and β-oxides, when shaken with salt solutions, liberated acid. In part I of the series (6), we have reported that a positively charged sol of hydrous ferric oxide liberates alkali during its coagulation by electrolytes and the age of the sol considerably affects the changes during coagulation by electrolytes.

It has now been thought necessary to investigate the effect of electrolytes on a colloidal solution of hydrous stannic oxide, which is a typical negatively charged sol, during its coagulation.

Experimental

A precipitate of hydrous stannic oxide was prepared by adding caustic soda solution to stannic chloride solution acidified with hydrochloric acid. The precipitate was thoroughly washed with distilled water till the wash-water was free from chloride ions. The hydrous oxide was shaken with ammonia in a microid flask shaker until it peptized to a colourless sol. The sol was dialysed to different extents of time and the samples so obtained were called A and A_1.

Tin in the samples was estimated as SnO_2 by igniting the dried sol at 1000°C for half an hour. Ammonia in the sols was estimated by Kjeldahl's method on a micro-scale and passing ammonia in a dilute solution of sulphuric acid, which was titrated against standard caustic soda using mixed methyl red as indicator. The sol gave the results summarised in table 1.

Table 1

Composition of the sols

Nomenclature	SnO_2 gm. mole/litre	NH_4 gm. ion/litre	Purity
A	0.0446	0.014	3.18
A_1	0.0446	0.011	4.05

10 ml of the sol were taken each time and the total volume was made 20 ml by the addition of doubly distilled water and electrolyte. The p_H of the mixture were measured by A. C. mains operated L and N p_H indicator in conjunctions with a glass electrode supplied by the manufacturers. p_H measurements were also done for four and seven months aged sols exactly in the same way. Electrical conductivity were measured for the fresh and aged samples at a constant temperature of 32°C. L. and N. Kohlrausch's bridge was used for measuring the electrical conductivity. The specific conductivities of the electrolytes present in the mixture were separately determined and were substracted from the conductivity of the mixture. The results for these measurements are given in tables 2 to 7.

Table 2

Sol A. Precipitation value: Fresh sol 5.4 ml, 4 months aged sol 4.9 ml

$BaCl_2$ N/125 in ml	p_H			$(K_1—K_2)$ in mhos × 10^6		
	Fresh	4 months aged	7 months aged	Fresh	4 months aged	7 months aged
0	8.7	8.7	8.40	1189	1399	1553
1	8.5	8.5	6.70	872	1043	1106
2	8.3	8.2	6.40	845	972	994
3	8.1	7.9	6.33	660	776	827
4	7.8	7.6	6.30	479	681	691
5	7.4	7.4	6.28	305	580	589
6	7.0	7.3	6.25	250	472	488
7	6.8	7.2	6.23	233	366	366
8	6.7	7.1	6.20	183	305	320
9	6.6	7.0	6.20	173	218	276
10	6.6	6.9	6.20	168	162	198

In the following set of experiments, 10 ml of the sol were taken each time and the total volume was made 20 ml by addition of water and electrolyte.

Table 3

Sol A. Precipitation value: Fresh sol 5.3 ml, 4 months aged sol 4.7 ml

$CaCl_2$ N/100 in ml	p_H			$(K_1—K_2)$ in mhos × 10^6		
	Fresh	4 months aged	7 months aged	Fresh	4 months aged	7 months aged
0	8.70	8.70	8.40	1189	1399	1553
1	8.53	8.53	7.10	976	1123	1350
2	8.35	8.35	6.90	865	1060	1120
3	8.15	8.15	6.80	780	952	1045
4	7.90	7.85	6.70	642	762	906
5	7.60	7.60	6.60	560	614	780
6	7.20	7.40	6.50	457	540	549
7	7.10	7.30	6.40	329	404	389
8	7.00	7.20	6.40	208	319	277
9	6.90	7.10	6.40	191	206	203
10	6.90	7.10	6.40	179	181	190

Table 4

Sol A. Precipitation value: Fresh sol 8.3 ml, 4 months aged sol 7.5 ml

KCl N/15 in ml	p_H			$(K_1—K_2)$ in mhos × 10^6		
	Fresh	4 months aged	7 months aged	Fresh	4 months aged	7 months aged
0	8.70	8.70	8.40	1189	1399	1553
1	8.50	8.50	7.50	996	1178	1407
2	8.30	8.30	7.30	826	1007	1120
3	8.20	8.20	7.20	738	933	1036
4	8.15	8.15	7.05	632	816	942
5	8.10	8.12	7.00	527	703	818
6	8.04	8.10	6.95	414	636	734
7	8.00	8.07	6.90	303	537	621
8	7.96	8.03	6.85	218	500	592
9	7.94	8.00	6.80	196	487	568
10	7.92	8.00	6.75	188	471	559

Table 5

Sol A_1. Precipitation value: Fresh sol 5.6 ml, 4 months aged sol 4.8 ml

$BaCl_2$ N/250 in ml	p_H			$(K_1—K_2)$ in mhos × 10^6		
	Fresh	4 months aged	7 months aged	Fresh	4 months aged	7 months aged
0	7.5	7.5	7.20	777	799	958
1	7.5	7.5	5.75	289	518	639
2	7.4	7.4	5.65	239	372	467
3	7.3	7.2	5.60	219	266	317
4	7.2	7.0	5.35	181	229	229
5	7.0	6.9	5.50	177	225	190
6	6.8	6.6	5.45	130	180	162
7	6.3	6.4	5.40	36	138	141
8	6.0	6.2	5.35	28	120	122
9	5.9	6.1	5.30	24	67	100
10	5.8	6.0	5.30	22	24	88

Table 6

Sol A_1. Precipitation value: fresh sol 5.5 ml, 4 months aged sol 4.5 ml

$CaCl_2$ N/200 in ml	pH			$(K_1—K_2)$ in mhos $\times 10^6$		
	Fresh	4 months aged	7 months aged	Fresh	4 months aged	7 months aged
0	7.50	7.5	7.20	777	799	958
1	7.50	7.5	5.90	569	544	740
2	7.42	7.41	5.80	424	462	649
3	7.35	7.33	5.70	312	378	509
4	7.25	7.23	5.50	224	246	462
5	7.10	7.14	5.50	196	202	337
6	6.90	7.00	5.50	177	185	210
7	6.50	6.60	5.50	151	164	190
8	6.10	6.20	5.50	137	149	165
9	6.00	6.10	5.50	114	127	145
10	6.00	6.10	5.50	92	104	106

Table 7

Sol A_1. Precipitation value: 8.0 ml for fresh and 7.1 ml for 4 months aged sol

KCl N/10 in ml	pH			$(K_1—K_2)$ in mhos $\times 10^6$		
	Fresh	4 months aged	7 months aged	Fresh	4 months aged	7 months aged
0	7.50	7.50	7.20	777	799	958
1	7.50	7.50	6.10	589	596	893
2	7.45	7.45	6.00	436	482	626
3	7.40	7.50	5.95	382	389	448
4	7.30	7.30	5.90	298	305	349
5	7.20	7.20	5.85	262	271	300
6	7.10	7.10	5.80	236	251	268
7	7.00	7.04	5.80	208	212	250
8	6.90	6.85	5.80	189	195	236
9	6.88	6.90	5.80	177	180	221
10	6.85	6.90	5.80	162	171	204

Discussion

A perusal of the tables will show that on ageing of the negatively charged sol of hydrous stannic oxide both the hydrogen ion concentration and the electrical conductivity increase. It is clear that if we assume that the negative charge on the colloidal particle originates from the adsorption of OH^- ions from the peptizing ammonia, which is liberated on ageing, there should have been an increase in the p_H instead of its decrease with progressive age. The behaviour of the positively charged hydrous ferric oxide (6) on ageing has, however, shown that a decrease in the p_H arises due to the liberation of the adsorbed and stabilizing hydrogen ions from the colloidal surface on ageing. It is obvious therefore, that the decrease in the p_H value of the sols with ageing may be ascribed to a slow process of the chemical union of ammonia with hydrous stannic oxide to form polystannates. This postulate is also capable of explaining the increased electrical conductance of the sols with age.

The sols become unstable towards electrolytes either on ageing or by their increased purity. In all cases the stepwise addition of electrolytes produces acid and the variations are more pronounced for bivalent cations than for monovalent ones. The nature of the curves, however, changes remarkably on extreme ageing of the hydrous stannic oxide sol and the increase in the acidity becomes more pronounced. It should be mentioned here that in the case of hydrous ferric oxide, where alkali is produced, its amount decreases with the ageing of the sol.

The increase in the acidity of the hydrous stannic oxide sol may be ascribed either to (1) the exchange of ammonium ions present in the mobile part of the double layer by the coagulating ions or (2) may be explained according to the scheme of coagulation, which suggests the adsorption of OH^- ions by the colloidal particles during the course of charge neutralization. Obviously the second factor should be more pronounced with the ageing of the sol, because the adsorptive capacity decreases with age and this has also been found to be the case with positively charged hydrous ferric oxide sol (6). It appears, therefore, that either more hydrogen ions or ammonium ions are available from the double layer of the aged sol samples. We are inclined to believe that on the colloidal surface some polystannate anions are formed by the slow interaction of either the adsorbed OH^- ions or ammonia and that is responsible for the subsequent increase in acidity of the sol on ageing. This, therefore, is not improbable that the greater variations in p_H occur in the aged samples by the addition of electrolytes.

It will not be out of place to note that the variations of the specific conductance of the sol with its intermicellar liquid decrease by the addition of electrolyte. As the conductivity of the electrolyte has been subtracted from the total conductance of the sol the data given in various tables represent those of the sols during the process of coagulation. The depression in the electrical conductance is practically similar either in the presence of $BaCl_2$ or $CaCl_2$ and decrease practically to the same value for the sols aged to different extents of time. Of course, it is found in all the cases that on extreme ageing, the decreased electrical conductivity by the same amount of $BaCl_2$ or $CaCl_2$ is always slightly greater for the aged samples, and this be-

comes more magnified in the case of potassium chloride. Similar results for potassium chloride, however, show that the decrease in the electrical conductivity by the addition of potassium chloride to the same amount of sol is less than barium or calcium chlorides. These observations further support our contention that with ageing there is a tendency of dissolution of hydrous stannic oxide forming polystannates which contribute greater conductance to the sol. Obviously barium or calcium polystannate will be more insoluble than potassium stannate.

Our thanks are due to Dr. Arun K. Dey for his valuable help and to the Ministry of Education, Government of India for the award of Senior Research Training Scholarship to one of us (R. S. Rai).

Summary

Aged sols of hydrous stannic oxide become more electrically conducting and the hydrogen ion concentration also increases with age. These changes are due to the loss of the adsorptive capacity of the colloidal particles and the reaction of ammonia with the micelle. The sols produce acid on adding neutral electrolytes. p_H variations are more pronounced for bivalent cations than for monovalent ones and the increase in acidity becomes more prominent. This is in agreement with the result of hydrous ferric oxide with a positive charge, where the sol liberates alkali during coagulation.

The value of electrical conductivity of the sol continously decreases, when coagulated by an electrolyte. The depression is practically similar either in the presence of $BaCl_2$ or $CaCl_2$ and decreases almost to the same value, for the sols aged to different extents of time. On extreme ageing the decreased electrical conductivity by the same amount of $BaCl_2$ or $CaCl_2$ is always slightly greater in the case of the aged sample and this becomes more prominent in the case of potassium chloride. These observations show that the electrical conductivity of hydrous stannic oxide is fairly high, but it decreases with aggregation.

Zusammenfassung

Gealterte Sole von hydratisiertem Zinnoxyd zeigen steigende elektrische Leitfähigkeit und steigende Wasserstoffionenkonzentration mit zunehmendem Alter. Diese Veränderungen müssen dem Verlust der Solteilchen an Adsorptionskapazität und der Reaktion mit Ammoniak zugeschrieben werden. Die Sole erzeugen bei Zugabe neutraler Elektrolyte Säure. Die p_H-Variationen sind für zweiwertige Kationen ausgeprägter als für einwertige, und die Erhöhungen der Azidität wird ausgeprägter. Das alles steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an positiv geladenem, hydratisiertem Ferrioxyd, bei dem das Sol während der Koagulation Alkali freigibt.

Die elektrischen Leitfähigkeiten des Sols nehmen bei Koagulation durch einen Elektrolyten kontinuierlich ab. Die Verminderung ist praktisch die gleiche bei Gegenwart von $BaCl_2$ oder $CaCl_2$ und führt fast zum gleichen Wert, obwohl die Sole im verschiedenen Ausmaß mit der Zeit altern. Bei extremer Alterung ist die verminderte Leitfähigkeit für gleiche Beträge von $BaCl_2$ oder $CaCl_2$ stets im Falle der gealterten Proben etwas größer. Dies wird noch ausgeprägter mit Kaliumchlorid.

Die Beobachtungen zeigen, daß die elektrische Leitfähigkeit von hydratisiertem Zinnoxyd ziemlich hoch ist, jedoch mit Aggregation abnimmt.

References

1) Wintgen, Kolloid-Z. **61**, 1 (1932); Z. physik. Chem. **103**, 238 (1922).
2) Pauli and Duclaux, J. Chim. Phys. **5**, 29 (1907).
3) Weiser, J. Phys. Chem. **35**, 1, 1368 (1931); ders., J. Phys. Chem. **26**, 678 (1922).
4) Aditya, J. Ind. Chem. Soc. **29**, 296 (1952).
5) B. N. Ghosh, J. Chem. Soc. **3027** (1928).
6) Rai and Ghosh, Kolloid-Z. **142**, 104 (1955).

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad (India)

Slow Coagulation of Colloidal Silver

By Rama Shanker Rai and Satyeshwar Ghosh

With 4 figures and 4 tables

(Received October 5, 1956)

Smoluchowski (1) derived a relation giving the number of particles formed by aggregation with time. The equation in the simplest form is $\Sigma_n = \Sigma_{no} \mid 1 + K \cdot t$, where n_o is the total number of colloidal particles which produce Σ_n number of aggregated particles existing in the sol at time t and K is a constant involving the number of colloidal particles present in the sol and the range of attraction existing between the discharged particles. The experimental verification of the formula shows that the relation is valid in the case of rapid coagulation, but when it extends over a considerable period of time, the relation is found to be inapplicable (2). Smoluchowski opined that in the case of slow coagulation, the colloidal particles are not completely neutralized and hence the constant K has to be multiplied by a factor ε, where ε is smaller than unity. The present paper deals with the verification of Smoluchowski's modified relation for slow coagulation. Spectrophotometric method has been employed to study the rate of coa-

gulation. Several years ago Mukherji and coworkers (3) considered that the transmission through a colloidal sol is related to the state of aggregation and that for the same state of transmission Σ_n may be taken to be the same, when different amounts of electrolytes were added to a given quantity of the sol. Thus from the following relations

$$\Sigma_n = \Sigma_{no} \mid 1 + \varepsilon_1 k t_1 , \qquad [1]$$

$$\Sigma_n = \Sigma_{no} \mid 1 + \varepsilon_2 k t_2 . \qquad [2]$$

If Σ_n is the same, where t_1 and t_2 are the times of aggregation with different concentration of electrolytes, we have

$$\varepsilon_1 k t_1 = \varepsilon_2 k t_2 = \varepsilon_3 k t_3 \quad \text{etc.},$$

$$\text{i.e.} \quad \varepsilon_1 : \varepsilon_2 : \varepsilon_3 \sim \frac{1}{t_1} : \frac{1}{t_2} : \frac{1}{t_3} \quad \text{etc.}$$

According to Smoluchowski the residual charge is left on the colloidal particles by the addition of smaller quantity of electrolytes and hence ε is not constant for a given amount of an electrolyte to a sol.

Experimental

Silver hydroxide was precipitated by adding caustic soda to a silver nitrate solution, which was thoroughly washed till free from electrolytes. The suspension of the precipitate was kept at 60°C in a jena glass bottle and purified hydrogen gas was bubbled through the suspension for six hours. An intense yellow coloured fluorescent sol was formed which was filtered through glass wool. The addition of electrolyte to the sol caused marked variation in the coloration, which became green and then blue as the particles aggregate.

For the colorimetric study 5 ml of the sol were taken in each case to which different amounts of electrolyte were added. The total volume was kept 10 ml in each case. The changes in the colour were measured by Klett-Summerson photoelectric colorimeter (4), using red light filter No. 64 (Transmission 620–680 mμ).

The results for the measurements with $NaNO_3$, KNO_3, $Ba(NO_3)_2$ and $Mg(NO_3)_2$ are plotted as in figure 1 to 4. From these figures the ratios of time were taken for the same stage of aggregation, which is obtained from a constant value of the photometric readings in the presence of different concentration of electrolytes.

Table 1

Analysis of the curves with N/5 $NaNO_3$ values of $t_2:t_1$ corresponding $c_1:c_2$

$c_1:c_2$ Aggregation	Conc. 2.4/2.2	Conc. 2.5/2.2	Conc. 2.7/2.2
100	0.44	0.22	0.11
110	0.44	0.11	0.07
120	0.47	0.17	0.06
130	0.55	0.20	0.10
140	0.63	0.20	0.13
150	0.66	0.30	0.15
160	0.15	0.22	0.14

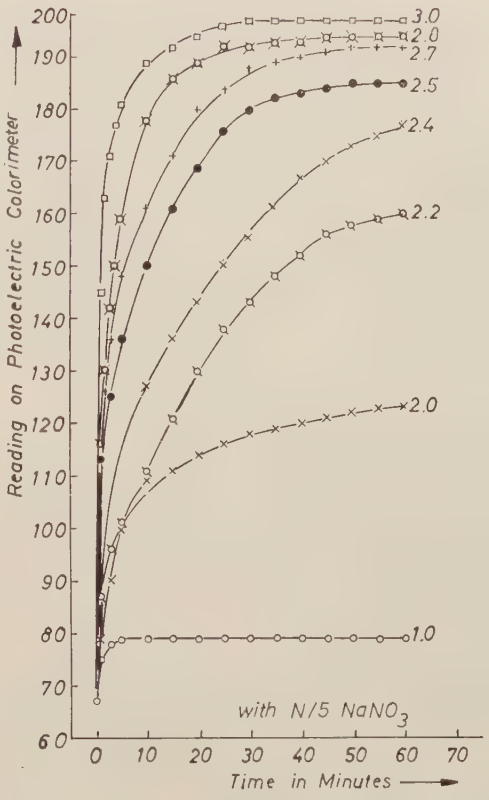


Fig. 1. Turbidity as function of time: N/5 $NaNO_3$

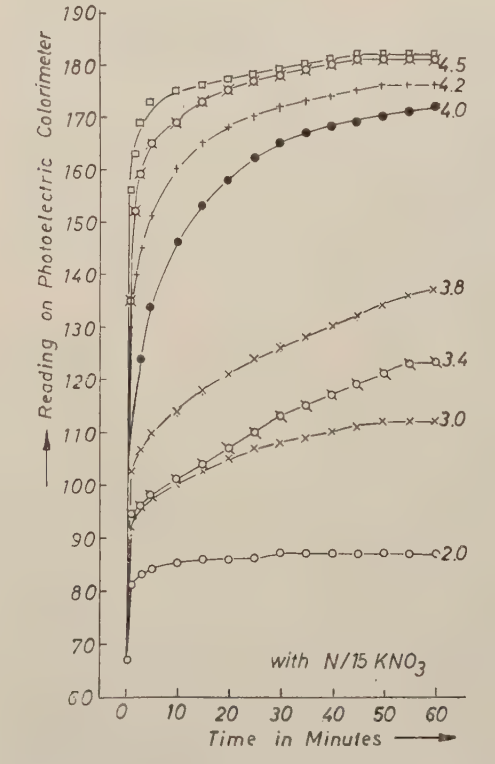


Fig. 2. Turbidity as function of time: N/15 KNO_3

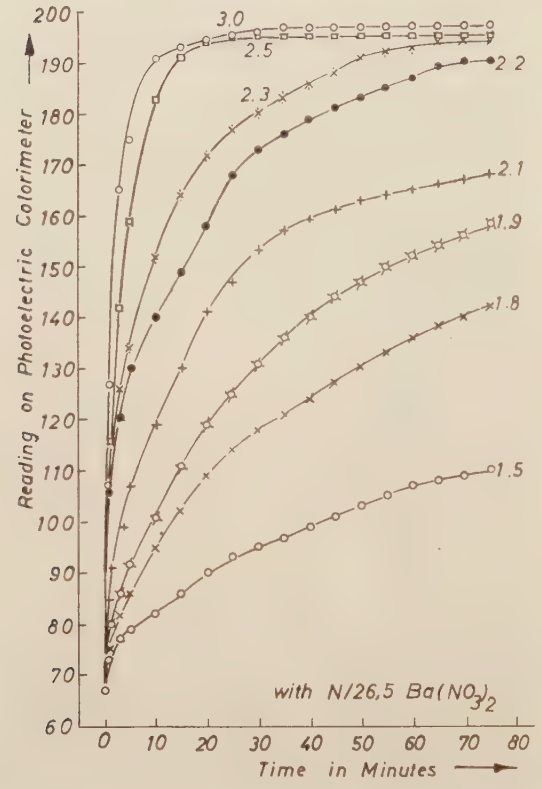


Fig. 3. Turbidity as function of time: N/26.5 $Ba(NO_3)_2$

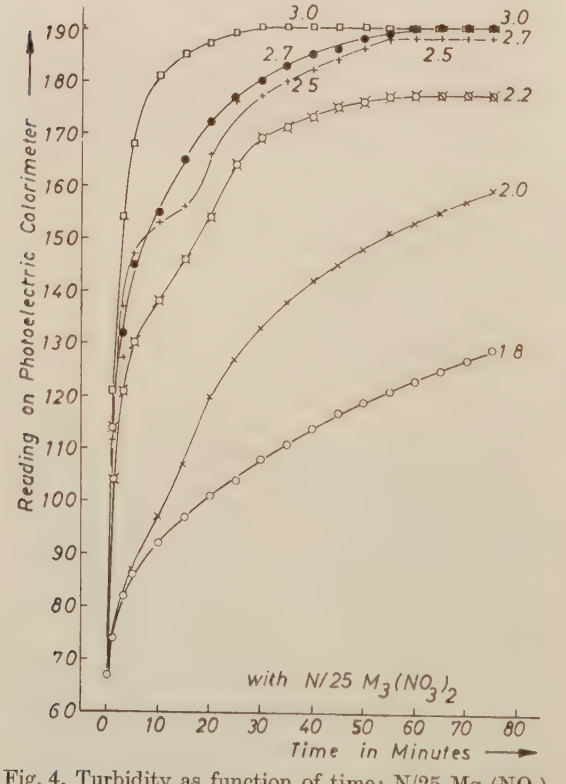


Fig. 4. Turbidity as function of time: N/25 Mg $(NO_3)_2$

Table 2
Analysis of the curves with N/15 KNO_3

$c_1:c_2$ Aggregation	Conc. 4.2/4.0 t_2/t_1	Conc. 4.5/4.0 t_2/t_1	Conc. 5.0/4.0 t_2/t_1
100	1.0	1.0	1.0
110	0.5	0.5	0.5
120	0.5	0.5	0.5
130	0.3	0.5	0.15
140	0.43	0.15	0.07
150	0.44	0.16	0.08
160	0.44	0.17	0.07

Table 3
Analysis of the curves with N/26.5 $Ba(NO_3)_2$

Aggregation	Conc. 1.9/1.8 t_2/t_1	Conc. 2.0/1.8 t_2/t_1	Conc. 2.2/1.8 t_2/t_1	Conc. 2.3/1.8 t_2/t_1
90	0.64	0.42	0.07	0.07
100	0.68	0.39	0.07	0.03
110	0.71	0.38	0.05	0.02
120	0.60	0.36	0.07	0.05
130	0.58	0.34	0.10	0.07
140	0.57	0.29	0.14	0.09

Table 4
Analysis of the curves with N/25 $Mg(NO_3)_2$

Aggregation	Conc. 2.2/2.0	Conc. 2.5/2.0	Conc. 2.7/2.0
90	0.08	0.08	0.08
100	0.12	0.08	0.04
110	0,12	0.06	0.03
120	0.20	0.05	0.02
130	0.22	0.08	0.05
140	0.30	0.09	0.06
150	0.33	0.14	0.06
160	0.33	0.17	0.09

Discussion

The results in tables 1 to 4 clearly indicate that the values t_2/t_1 are not constant for two concentrations of electrolytes added to effect coagulation. It is, however, apparent that the values of t_2/t_1 for a definite photometric reading continuously diminishe, when one of the concentrations of the electrolyte is increased. Thus the value of t_2 for 0.2 mole of sodium nitrate is compared with t_1 for the different volumes of the same concentration which are recorded in table 1.

The results, therefore, indicate that value of ε is greater for the larger concentration of electrolytes used in the experiments and this conclusion is found to be true in case of all four electrolytes investigated. It is obvious that the discharge of the colloidal particles will proceed to a greater extent, when larger concentrations of electrolytes are added and this confirms the view suggested by Smoluchowski that the value of ε increases to unity for completely discharged particles.

It will now be of interest to note that the value of t_2/t_1 for two concentrations of electrolyte does not remain constant, as the aggregation proceeds. In most cases the values first decrease and then increase as given in table 1 to 4. If we assume that the electrical charge on a colloidal particle undergoes instantaneous change to reach a definite value by the addition of an electrolyte, these values of t_2/t_1 are likely to remain constant.

When aggregation of partially discharged colloidal particles occurs, the total charge on the resulting particle is the sum of electric charges on the primary, but partially discharged colloidal units. But the total surface on which charge resides now is diminished. This leads to an increased charge density. In other words the value of ε will decrease with the increasing aggregation leading to the variation in the values of ε with progressive aggregation.

Another factor effecting the changes in the values of constant with the progressive aggregation of the particles has also to be considered. Ghosh (5) pointed out that the charge neutralization is not an instantaneous process and the coagulation of a sol is the result of two processes viz. (1) the charge neutralization and (2) the aggregation. This view therefore, leads to the conclusion that the value of ε increases with time by the action of electrolytes. In short therefore, the value sof t_2/t_1 may either increase or decrease as the two factors considered above operate oppositely in the growth of the particles during the process of coagulation.

Our thanks are due to the Government of India, Ministry of Education for the award of Senior Research Training Scholarship to one of us (R. S. Rai).

Summary

In this case of a silver sol, the ratios of time taken for the same state of aggregation by two different concentrations of electrolytes do not remain constant. It first decreases and then increases. This is due to the increased charge density resulting in the decrease of ε and also due to the aggregation resulting an increase in the value of ε. It has been shown that in the region of slow coagulation Smoluchowski's relation fails. This has been ascribed due to the decrease in the attractive range of the coarser particles than that for primary ones. The results show that the charge neutralization is also a slow process, which has not been taken into account by Smoluchowski in the region of slow coagulation.

Zusammenfassung

Für Silbersole bleiben die Verhältnisse der Zeiten, in denen der gleiche Aggregationszustand bei zwei verschiedenen Elektrolytkonzentrationen erhalten wird, nicht konstant. Sie nehmen zunächst ab und wachsen dann an. Dies ist der wachsenden Ladungsdichte bei Verringerung von ε und auch der Aggregation, die eine Vergrößerung der Werte verursacht, zuzuschreiben. Es wird gezeigt, daß im Bereich der langsamen Koagulation die Smoluchowskische Beziehung versagt. Das ist der Abnahme des Attraktionsbereichs der sekundären Partikel gegenüber den primären zuzuschreiben. Die Ergebnisse beweisen, daß auch die Ladungsneutralisation ein langsamer Prozeß ist, was die Smoluchowskische Gleichung im Bereich der langsamen Koagulation nicht berücksichtigt.

References

1) Von Smoluchowski, Physik. Z. **17**, 587 (1916); Z. Physik. Chem., **92**, 129 (1917).

2) Kruyt and van Arkel, Rect. trav. Chim., Phys-Bas. **39**, 656 (1920); **40**, 169 (1921); Kolloid-Z. **32**, 29 (1923). – Weigner und Müller, Kolloid-Z. **38**, 1 (1926). Kolloid-chem. Beihefte **27**, 223 (1928).

3) Mukherji and Papaconstantinou, J. Chem. Soc. **117**, 1563 (1920); Mukherji and Chowdhuri, J.C.S. **125**, 794 (1924).

4) Summerson, J. Bio. Chem. **130**, 149 (1939).

5) Ghosh, Kolloid-Z. **68**, 316 (1934); Ghosh and Dhar, J. Phys. Chem. **34**, 334 (1930).

From the Chemical Laboratories, Muslim University, Aligarh (India)

Changes in the Zeta-Potential of Copper Ferrocyanide Sol by Gradual Addition of Electrolytes

By M. Aijaz Beg and W. U. Malik)*

With 2 figures

(Received March 1, 1957)

That the stability of a hydrophobic sol is intimately related to its ζ-potential was experimentally confirmed by the earlier workers like Hardy (1), and others. They also noticed that other conditions being identical, the greater the ζ-potential, the greater is the stability of the sol. The later work is being done to explain the changes in the ζ-potential consequent to the addition of electrolytes on the basis of Helmholtz's electrical double layer.

*) Present adress: Shibli National College, Azamgarh, U. P. (India).

Assuming that with the addition of electrolyte, ionic layer thickness decreases and the charge remaining constant, Gouy (2) explained the ζ-potential-concentration curve. But as he failed to explain the reversal of charge, Freundlich (3) explained the changes in ζ-potential due to an alteration in the charge arising out of adsorption. In 1930 Buzágh (4) in the course of his investigations showed that a variation of charge as well es a change in the thickness of the double layer invariably takes place with a change in the ζ-potential arising out of addition of electrolyte.

Extensive work has been done by workers like Ivanitzkege (5), Kruyt and Briggs (6) on the cataphoretic velocity of hydrophobic sols in presence of electrolytes to derive useful conclusions regarding the essential characteristics of the double layer and the variations in ζ-potential as related to the stability of the system.

Pnnyscich (7) studied the effect of various electrolytes on platinum sol. For acids he observed that the decrease in the ζ-potential is proportional to the square root of the concentration of electrolyte, while for bases ξ-potential increased rapidly with the concentration, coagulation taking place after the ξ-potential has attained the maximum value for a sufficient concentration. He explained it on the basis that the bases react with the surface oxide forming fresh ions while no such reaction takes place with the acid. Coagulation by salts gave a stepwise decrease in ζ-potential showing that contra-ions are being liberated from the outer one of the double layer. But with some acids, hydrocyanic acid for example he noticed that ζ-potential increases for lower concentration and then falls for still higher concentration. This increase was explained by the formation of fresh ions formed by the interaction of the cyanide radical with the oxide of the surface. However, a greater concentration decreases the further ionisation thereby reducing the charge and making the sol unstable.

In the light of the view-points given above, the variation in the ζ-potential is given by the relation:

$$\zeta = 4\pi ed/D,$$

where e is the charge on the particle; d is the thickness of the double layer and D is the dielectric constant of the medium.

The variation in the ζ-potential and hydrogen concentration of copper ferrocyanide sol by the gradual addition of chlorides of potassium, barium, and aluminium and thorium nitrate has been described in this paper.

Experimental

Preparation of copper ferrocyanide sol. Copper sulphate and potassium ferrocyanide solutions were prepared in conductivity water. Assuming the colloidal particles to consist of $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, a sol of strength 2.315 gms per litre was obtained by adding equal volume of M/500 copper sulphate dropwise to M/75 potassium ferrocyanide with constant stirring.

Solutions of chlorides of potassium, barium, aluminium and nitrate of thorium were also prepared in conductivity water, in order to observe the effect of varying amounts of added electrolytes on the ζ-potential of copper ferrocyanide sol.

Burton's (8) method of determining the cataphoretic velocity of colloidal particles has also been recommended by Freundlich (9). The mobility of the particle is independent of its size and form and is related to potential as follows:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta u}{HD}$$

η- is the viscosity of the medium in which the particles move.

D- is the dielectric constant of the medium.

H- is the potential gradient of the applied field in electrostatic unit.

u is the velocity of the particles in cm./sec under the applied field.

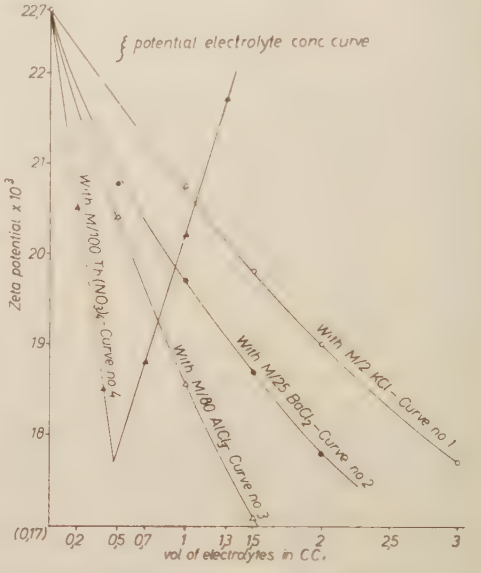


Fig. 1. Zeta-potential/electrolyte concentration curve

The procedure adapted is as follows:—

100 c.c. of the sol was taken in a conical flask and to this X c.c. of the electrolyte plus $(11 - x)$ c.c. of water was added for each experiment. Hydrogen ion concentration of the so diluted sol was determined by a potentiometer. A U-tube with a little of water in its bottom was taken. The above electrolyte added sol was introduced slowly in the U-tube by its side tube, so that in both the limbs there was a column of water above the sol boundary. Platinum electrodes were

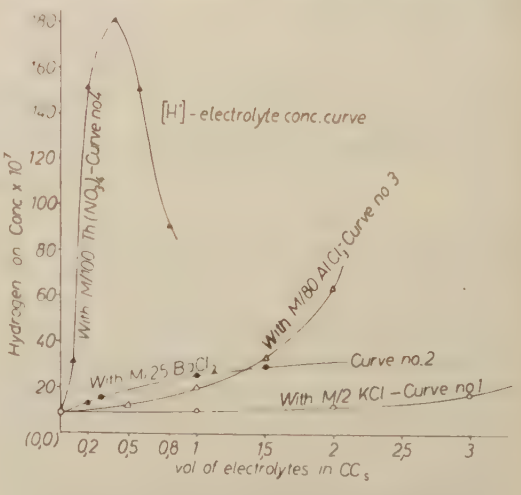


Fig. 2. [H⁺]/electrolyte concentration curve

immersed in both the limbs so that the electrodes dipped in the water. A current at 110 volts was passed through the U-tube by connecting the electrodes to a transformer and rectifier. After a definite interval of time the displacements of the boundary in the two limbs were noted. The current was reversed and after the same interval of time, the displacements were again noted. The mean of the readings taken, is the displacement in that time. ζ-potential has been calculated by the above given relation. The viscosity of the sol was measured at a constant pressure. The results are represented here graphically both for ζ-potential and hydrogen ion concentration.

Discussion

It is interesting to note that in presence of gradually increasing concentrations of chlorides of potassium, barium, and aluminium, the ζ-potential of the sol goes on decreasing (vide curve No. 1, 2 and 3). The case is however otherwise with thorium nitrate. In this case ζ-potential first falls and then rises. Such variations were also observed by previous workers like Kruyt, Freundlich (loc. cit.) in their studies on the variation of ζ-potential during coagulation by ions of higher valence. For the same fall of ζ-potential the order of effectiveness of different cations as observed here is $Th > Al > Ba > K$.

According to Buzágh and others (loc. cit.) addition of electrolytes results into a decrease in the thickness of the double layer, and also in the charges on the layer leading to the instability of the sol. Again the decrease in the charges and the thickness of the double layer will manifest itself in a regular decrease in the ζ-potential. Thus with the stepwise addition of the electrolyte, the ζ-potential of the sol should continuously fall. Again according to the existing electrolytic coagulation theory, coagulation takes place by ion exchange. Thus during the coagulation of a sol like that of copper ferrocyanide whose contra-ion layer is of hydrogen ion, the hydrogen ion concentration of sol should continuously increase due to the liberation of hydrogen ions, from the contra-ion layer. Thus if the above hypothesis is correct in the electrolytic coagulation of copper ferrocyanide sol, the ζ-potential will continuously fall and its hydrogen ion concentration will rise with the gradual addition of the coagulating ion. The results represented in the curves 1 to 3 confirm the above view point.

The variation in ζ-potential and hydrogen ion concentration of the sol for thorium ion is represented by the curves No. 4. The first part of the curves shown here is quite normal and similar to those obtained for potassium and barium etc. The curve shows that during electrolytic coagulation the ζ-potential falls to the minimum; that is, the double layer thickness is reduced to such an extent that with the further adsorption of the coagulating ion the sol falls to coalescence. The behaviour of thorium ion is however an abnormal one, because after reaching the minimum value the ζ-potential again begins to rise in this case. It is probable, however, that after a certain concentration of thorium ion has been exceeded, thorium ions chemically react with the free cyanogen ions and form thorium ferrocyanide in the inner part of the double layer. Its being-hydrolyseable releases ferrocyanogen ions which exert a peptising action on the particles of copper ferrocyanide. The ζ-potential thus starts increasing again after reaching a minimum. Similar results have been obtained with cellulose diaphragms and aqueous solutions of various salts by others (10).

We thank Dr. M. O. Farooq for his kind interest in the work.

Summary

Zeta-potential of copper ferrocyanide sol falls, and its hydrogen ion concentration increases continuously with the addition of chlorides of potassium, barium, and aluminium till the sol falls to coalescence. The effect of thorium nitrate on the above sol is quite distinct from the rest in the sense that with its addition zeta-potential first falls rapidly, attains a minima, and then it again rises. The lowering of zeta-potential as well as the increase in hydrogen ion concentration of this sol by the cations of different valencies follows the Hardy-Schulze rule.

Zusammenfassung

Das Zeta-Potential von Kupfer-Ferro-Cyanid-Sol sinkt, und seine Wasserstoffkonzentration steigt kontinuierlich mit Zufügung der Chloride von Kalium, Barium und Aluminium, bis das Sol ausfällt. Der Effekt von Thoriumnitrat ist völlig verschieden. Das Zeta-Potential fällt zuerst sehr stark, erreicht ein Minimum und steigt dann wieder. Die Erniedrigung des Zeta-Potentials wie auch der Anstieg der Wasserstoffionenkonzentration dieses Soles durch Kationen verschiedener Wertigkeit entspricht der Hardy-Schulze-Regel.

References

1) Hardy, Z. anorg. allgem. Chem. **74**, 174 (1912).
2) Gouy, J. Phys. Chem. **9**, 475 (1910).
3) Freundlich, Z. Physik. Chem. **85**, 398 (1913).
4) Buzágh, Kolloid-Z. **49**, 35 (1929); Naturwiss. **18**, 444 (1930).
5) Ivanitzkege, Kolloid-Z. **39**, 15 (1926).
6) Kruyt and Briggs, Proc. K. Akad. Wetensch. **32**, 372 (1929).
7) Pnnyscich, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 4621 (1930).
8) Burton, Burton's Colloidal solution 3rd edition p. 173, London 1938.
9) Freundlich, Colloid and capillary Chemistry p. 262 (1926).
10) Moyer, Trans. Elect. Soc. **73**, 488 (1938).
11) Hortwitz, J. Chem. **16**, 519 (1939).

From the Dept. of General Chemistry, Indian Institute of Science, Bangalore (India)

Dipole Moments of Derivatives of Glucose, Galactose and Lactose

Part III. Chloroform as Solvent

By V. Ramakrishna)*

With 6 tables

(Received April 29, 1957)

In earlier communications (1, 2), the dipole moments of derivatives of glucose, galactose and lactose were reported in solutions of benzene and dioxane. These determinations have been extended to solutions in chloroform, a common polar solvent. Like dioxane, chloroform dissolves higher saccharide derivatives more easily than does benzene; hence it would be of interest to compare the dipole moments of the derivatives previously reported in non-polar solvents with those obtained in chloroform solutions.

Experimental

Purification of the Solvent. The solvent of C.P. quality was distilled, and washed several times with small quantities of concentrated sulphuric acid. It was then treated with dilute sodium hydroxide solutions, and finally washed with iced water. It was dried over anhydrous potassium carbonate and kept in the dark in completely filled brown bottles. The solvent was distilled over phosphorus pentoxide shortly before use in an all-glass distillation unit, the middle fraction distilling between 58,5° and 59.0°C, 680 mm. pressure, being collected for use in the dielectric constant determinations.

The dielectric constant of chloroform thus obtained was found to change on keeping for several weeks. Freshly distilled solvent had $\varepsilon_{25} = 4.685$ and $\varepsilon_{35} = 4.569$.

Table 1

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl α-acetyl D-glucose:

Solvent: Chloroform $_E{}^{p_2} = 83.21$

w_2	ε_{12}	ν_{12}	*HK* Slopes	Polarisation
Temperature: 25°C				
0.02751	4.835	0.6701	$\alpha = 6.25$	$_2p_\infty = 0.7020$
0.04961	4.980	0.6718	$\beta = 0.083$	$_2p_\infty = 273.8$
0.06192	5.074	0.6729		
0.08642	5.213	0.6750		
0.1023	5.315	0.6762	$\mu = 3.05\ D$	
0.1423	5.556	0.6796		
Temperature: 35°C				
0.02751	4.754	0.6766		
0.04961	4.890	0.6785	$\alpha = 5.75$	$_2p_\infty = 0.6914$
0.06192	4.954	0.6797	$\beta = 0.084$	$_2p_\infty = 269.7$
0.08642	5.096	0.6819		
0.1023	5.197	0.6834	$\mu = 3.07\ D$	
0.1423	5.410	0.6877		

*) Present address: Research Laboratories, TISCO, Jamshedpur (India).

The densities at these temperatures were also determined; and the specific volumes were calculated to be $\nu_{25} = 0.6759$ and $\nu_{35} = 0.6847$. These values agree fairly closely with the values given in literature (3).

The preparation of the saccharide derivatives, the procedure for the determination of the dielectric constants, and the method of evaluating the dipole moments have already been described in an earlier communication (1).

The results are recorded in tables 1 to 6.

Table 2

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-glucose

Solvent: Chloroform $_E{}^{p_2} = 83.21$

w_2	ε_{12}	ν_{12}	*HK* Slopes	Polarisation
Temperature: 25°C				
0.03611	4.794	0.6689	$\alpha = 2.43$	$_2p_\infty = 0.5413$
0.05249	4.839	0.6709	$\beta = 0.106$	$_2p_\infty = 211.1$
0.08693	4.913	0.6745		
0.08978	4.928	0.6748	$\mu = 2.50\ D$	
0.1242	4.990	0.6781		
Temperature: 35°C				
0.03611	4.667	0.6774		
0.05249	4.710	0.6794	$\alpha = 2.38$	$_2p_\infty = 0.5451$
0.08693	4.781	0.6833	$\beta = 0.1105$	$_2p_\infty = 212.6$
0.08978	4.798	0.6834		
0.1242	4.850	0.6871	$\mu = 2.56\ D$	

Table 3

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl α-methyl D-glucose

Solvent: Chloroform $_E{}^{p_2} = 78.97$

w_2	ε_{12}	ν_{12}	*HK* Slopes	Polarisation
Temperature: 25°C				
0.05281	4.690	0.6828		
0.06590	4.721	0.6842	$\alpha = 2.59$	$_2p_\infty = 0.5570$
0.09023	4.786	0.6872	$\beta = 0.1235$	$_2p_\infty = 201.7$
0.1091	4.814	0.6896		
0.1234	4.873	0.6915	$\mu = 2.45\ D$	
Temperature: 35°C				
0.05281	4.542	0.6907		
0.06590	4.565	0.6927	$\alpha = 1.85$	$_2p_\infty = 0.5215$
0.09023	4.610	0.6947	$\beta = 0.1131$	$_2p_\infty = 188.8$
0.1091	4.651	0.6971		
0.1234	4.660	0.6988	$\mu = 2.37\ D$	

Table 4

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-methyl D-glucose

Solvent: Chloroform $_E{}^2p_2 = 78.97$

w_2	ε_{12}	ν_{12}	*HK* Slopes	Polarisation
Temperature: 25°C				
0.01994	4.715	0.6789	$\alpha = 8.18$	$_2p_\infty = 0.8118$
0.05361	4.990	0.6831	$\beta = 0.125$	$_2p_\infty = 293.9$
0.06123	5.055	0.6840		
0.07360	5.139	0.6859	$\mu = 3.24\ D$	
0.09757	5.343	0.6887		
Temperature: 35°C				
0.01994	4.568	0.6882	$\alpha = 8.67$	$_2p_\infty = 0.8412$
0.05361	4.850	0.6916	$\beta = 0.104$	$_2p_\infty = 304.5$
0.06123	4.925	0.6925		
0.07360	5.025	0.6935	$\mu = 3.37\ D$	
0.09757	5.214	0.6959		

Table 5

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetramethyl α-methyl D-glucose

Solvent: Chloroform $_E{}^2p_2 = 60.07$

w_2	ε_{12}	ν_{12}	*HK* Slopes	Polarisation
Temperature: 35°C				
0.01792	4.491	0.6894	$\alpha = 2.53$	$_2p_\infty = 0.6564$
0.04072	4.557	0.6948	$\beta = 0.195$	$_2p_\infty = 164.1$
0.06326	4.612	0.6991		
0.07949	4.651	0.7021	$\mu = 2.29\ D$	
0.09873	4.697	0.7061		

Table 6

Dipole Moment of 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-galactose

Solvent: Chloroform $_E{}^2p_2 = 83.21$

w_2	ε_{12}	ν_{12}	*HK* Slopes	Polarisation
Temperature: 35°C				
0.01616	4.667	0.6880	$\alpha = 4.79$	$_2p_\infty = 0.6543$
0.03073	4.731	0.6896	$\beta = 0.100$	$_2p_\infty = 255.3$
0.04117	4.782	0.6905		
0.05075	4.831	0.6914	$\mu = 2.94\ D$	
0.06435	4.891	0.6929		

Discussion

It will be noted in the above tables that for chloroform solutions, dielectric measurements have been conducted at slightly lower temperatures than those for benzene and dioxane (vide table IX of ref. 2). This was considered to be advisable in view of the volatility of chloroform. The values of dipole moments of the derivatives recorded above are, however, comparable with the previously reported values, as the effect of temperature within narrow limits was found to be of no great significance. The dipole moments of the first four compounds, at both temperatures, with a single exception, are lower in chloroform solutions than those found in benzene and dioxane. Such a lowering of the dipole moments in a polar solvent like chloroform is to be expected on the basis of the observation of Müller and others (4). However, the dipole moments of 2, 3, 4, 6 tetramethyl α-methyl D-glucose and 2, 3, 4, 6 tetraacetyl β-acetyl D-galactose (tables 5 and 6) are much higher in chloroform solutions than in the non-polar solvents (2). It has not been possible to advance a satisfactory explanation for these differences taking into account the large negative Kerr constant of chloroform as indicated by Le Fèvre and coworkers for some molecules (5).

Two of the derivatives originally prepared have been omitted from the present investigations. 2, 3, 4, 6 tetramethyl β-methyl D-glucose was omitted because it remained slightly impure; and in the case of the chloroform solutions of 2, 3, 6 triacetyl 4-(tetraacetyl β-D galactopyranosido-) β-acetyl D-glucose, the null point of the capacitance bridge could not be located sharply.

Finally, it is of interest to note that the dipole moments of the saccharide derivatives in chloroform are nearer to the values obtained in benzene then in dioxane.

Acknowledgements: The author wishes to express his gratefulness to Dr. S. K. K. Jatkar, and to Dr. B. Sanjiva Rao for his valuable help. He is thankful to Dr. Le Fèvre for his kind interest in the work. His thanks are also due to the Indian Institute of Science for providing facilities for the investigations. This work formed a part of the Master's thesis submitted to the Bombay University.

Summary

The dipole moments of derivatives of D-glucose and D-galactose have been determined in solutions of chloroform, a common polar solvent. These values have been compared with the values obtained previously in solutions of non-polar solvents.

Zusammenfassung

Die Dipolmomente von Derivaten der D-Glukose und der D-Galaktose wurden in Lösung von Chloroform bestimmt, einem zuweilen verwendeten polaren Lösungsmittel. Die Werte werden mit den früher bestimmten in Lösungen mit unpolaren Lösungsmitteln verglichen.

References

1) Ramakrishna, V., Kolloid-Z. **132**, 30 (1953).
2) Ramakrishna, V., ibid. **133**, 4 (1953).
3) Maryott and Smith, Natl. Bur. Stds., Circular 514, p. 5 (1951).
4) Müller, F. H., Trans. Farad. Soc. **30**, 729 (1934); Goss, ibid. **30**, 751 (1934).
5) Le Fèvre and Russell, J. Chem. Soc. **1936**, 491.

Aus den Chemischen Werken Hüls, Aktiengesellschaft, Marl

Elektrolytkoagulation von Buna S 3-Latex

Von H. Wenning

Mit 16 Abbildungen und 12 Tabellen (Eingegangen am 1. Dezember 1956)

Buna-Latex ist ein Sol, das aus dem Buna-teilchen als Dispersoid und der elektrolyt-haltigen Emulgatorlösung als Dispersions-mittel besteht.

Die Stabilität des Sols wird durch die Emulgatoren Nekal (dibutylnaphthalinsulfo-saures Natrium) und Fettsäure (Paraffin-oxydationsfettsäure C_{13}–C_{16}, Ölsäure oder Leinölfettsäure als Na-Salze) gewährleistet. Die Durchmesser der Latexteilchen werden elektronenmikroskopisch bei 800–2000 Å ge-funden.

Im Verlaufe des Polymerisationsprozesses ändert sich die Aufgabe des Emulgators: Be-gonnen wird der Polymerisationsprozeß mit einer Emulsion der Kohlenwasserstoffe Sty-rol und Butadien in Wasser im Phasen-Ge-wichts-Verhältnis 100:105. Mit steigendem Umsatz wird aus der Emulsion immer mehr eine Dispersion, die nach dem Abbruch des Polymerisationsprozesses bei 60% Umsatz und Entfernung nichtumgesetzter, mono-merer Kohlenwasserstoffe vollends in eine Dispersion übergeht.

Aus dem ca. 30%igen Buna-Latex wird der Bunakautschuk durch Koagulation ge-wonnen. Die Aufbereitung der Koagulat-brühe auf Siebmaschinen, die den Papier-maschinen nachgebildet sind, stellt besondere Anforderungen an die Durchführung der Koagulation. Die im technischen Fällprozeß mit Elektrolytlösung hergestellte Buna-Flocke muß gleichmäßig, filtrierbar, verfilz-bar und waschbar sein, weil nur durch diese Eigenschaften die Aufbereitung des Buna als Band technisch ermöglicht wird. In der der Fällung zur Verfügung stehenden Verweil-zeit von 1–3 sec wird auch eine quantitative Koagulation verlangt, wobei aus wirtschaft-lichen Gründen die Menge des Elektrolyten auf ein Mindestmaß zu beschränken ist.

Als im Jahr 1942 die Umstellung der Buna-fabrikation vom ungeregelten Typ Buna S 1, der 4,8% Nekal + 4% Leinölfettsäure/Kau-tschuk besaß, auf den geregelten Typ Buna S 3 erfolgte, der 4,8% Nekal und 0,66% Pa-raffinfettsäure/Kautschuk enthält, traten Erdalkalielektrolyte als Koagulatoren an die Stelle der Alkalielektrolyte.

Die am Buna S 3-Latex durchgeführten Untersuchungen der Elektrolytkoagulation sollen im folgenden mitgeteilt werden.

Die Koagulationserscheinungen, wie sie in den Regeln von Schulze-Hardy, Hof-meister und Burton beschrieben sind, und die Abhängigkeit der Koagulation von der Wasserstoffionenkonzentration, der Tempe-ratur und der Dielektrizitätskonstante wur-den auf den Aktivitätskoeffizienten bezogen, den Wo. Ostwald (1) für die quantitative Beschreibung der Flockung hydrophober As_2S_3-Sole erstmalig herangezogen hatte.

1. Elektrolytaktivität und Elektrolytkoagulation

Bei allen älteren Theorien der Koagulation haben die Eigenschaften des dispersen Teil-chens, wie die Ladungsgröße, die Ladungs-dichte, die Adsorption, das elektrokinetische Potential und die elektrische Doppelschicht, im Vordergrund gestanden.

Wo. Ostwald (1, 2, 3, 4) hat erstmalig nicht die Koagulation von dem dispersen Teilchen, sondern von dem Dispersionsmittel her gesehen und postuliert, daß die elektrolythaltigen Dispersionsmittel sich in einem gleichartigen Zustand befinden müssen, wenn Koagu-lation eintreten soll. Vergleichbare Zustände der Elek-trolytlösungen, die hier die Koagulation auslösen, wer-den in der Theorie der Elektrolyte durch den Aktivitäts-koeffizienten gekennzeichnet. In der klassischen Theorie der Elektrolyte war der Zustand einer Elektrolytlösung durch den Dissoziationsgrad bestimmt. Die neuere Theorie rechnet mit der Aktivität (5, 6), die eine Funk-tion der Konzentration und der Wertigkeit der Ionen ist. Die elektrostatische Wirkung der Ionen untereinan-der, die in einer konzentrierten Lösung und bei Ionen höherer Wertigkeit stärker zur Wirkung kommt als in verdünnten Lösungen, wird durch den Aktivitäts-koeffizienten (A.K.) wiedergegeben. Mit dieser Maßzahl wird im folgenden der Koagulationsakt des Buna S3 quantitativ beschrieben.

Der A. K. ist für Wasser bei 18° definiert als

$$-\log f^{+} = 0{,}505 \cdot z_{+} \cdot z_{-} \cdot \sqrt{u} \qquad [1]$$

(siehe dazu Gleichung [4]), worin z_+ und z_- die Wertig-keit der Ionen und u die Ionenstärke ist, wobei

$$u = 0{,}5\,(m_{+} \cdot z_{+}^{2} - m_{-} \cdot z_{-}^{2}) \qquad [2]$$

ist und m_+ und m_- die Molaritäten der beiden Ionen dar-stellen.

Der Aktivitätskoeffizient des einzelnen Kations er-gibt sich daraus zu

$$-\log f^{+} = 0{,}505 \cdot z_{+}^{2} \cdot \sqrt{\frac{u}{n_{+}}},$$

wobei n_+ die Zahl der Kationen im Elektrolytmolekül ist.

Der Wert von f^+ variiert mit der Wertigkeit und der Konzentration (Molarität) beider Ionen.

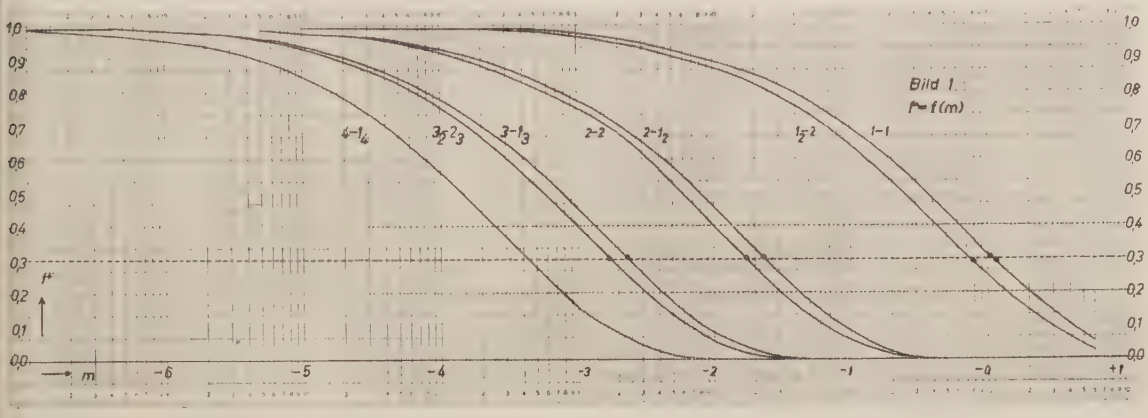


Abb. 1. Aktivitätskoeffizient gegen Konzentrationen

Abb. 1 gibt den funktionalen Verlauf des Aktivitätskoeffizienten eines Einzelions (nach Gleichung [1]) in Abhängigkeit von dem Logarithmus der Verdünnung wieder (log. Molarität = Abszisse). Der Zustand völliger Unabhängigkeit der Ionen, also voller Aktivität einer Elektrolytlösung, wie sie bei praktisch unendlicher Verdünnung erreicht wird, ist durch den A.K. 1,00 gekennzeichnet. Eine äußerst konzentrierte Lösung nähert sich dem Koeffizienten 0. Die Kurve für einwertige Salze liegt am weitesten rechts, d. h. bei den höchsten Konzentrationen. Sie erreicht zuerst, d. h. bei noch verhältnismäßig hoher Konzentration, den A.K. 1,00. Bei Salzen dieses Typs sind also die interionalen Kräfte am kleinsten. Die Kurven der anderen Elektrolyttypen verlagern sich um so mehr nach links, zu größeren Verdünnungen, je höherwertig die Ionen sind. Die Abszissenwerte der Schnittpunkte der den Elektrolyten entsprechenden Kurven mit einer Horizontalen (Parallelen zur Abszisse) besitzen den gleichen Aktivitätskoeffizienten. Mit anderen Worten: Die Elektrolytlösungen, die den Abszissenwerten der Schnittpunkte entsprechende Konzentrationen besitzen, befinden sich in übereinstimmenden Zuständen.

2. Koagulationsgeschwindigkeit

Durch Bestimmung des zeitlichen Ablaufs der Flockung werden die Flockungswerte der Koagulatoren gewonnen. Unter Flockungswert wird die Menge Elektrolyt (Mol/l) verstanden, welche das Sol (1 l) in einer festgelegten Zeit koaguliert (7, 8).

50 cm³ Buna S3-Latex bekannter Konzentration werden unter Beachtung des p_H-Wertes bei 20 °C mit einer bestimmten Menge Koagulator versetzt. Der Koagulator wird in einem Guß dem Latex zugegeben und das Gemisch im Becherglas gleichmäßig kreisend geschüttelt. Die vollständige Koagulation wird indirekt bestimmt. In gemessenen Zeiten werden Proben entnommen und in destilliertes Wasser gegeben. Die Zeit, bei welcher völlige Klarheit erreicht wird, ist die der Koagulatormenge zugehörige Koagulationszeit. Der Koagulationsverlauf wird über die Zeitspanne von 2–190 sec gemessen.

Die untere Grenze der Koagulationszeit von 2 sec wird einmal durch die Verhältnisse des Betriebes nahegelegt, wo die Koagulation in 1–3 sec in der Fälleitung ablaufen muß; sie findet andererseits im Laboratorium ihre Grenze durch die Zeit, die für die Ausführung der notwendigen Handgriffe bei der Bestimmung erforderlich ist.

Die obere Grenze der Koagulationszeit von 180 sec ist in guter Annäherung als Grenzwert der Koagulation zu betrachten. Eine Verringerung der Koagulationsmenge unter diesen Wert führt zu unmeßbar langen Koagulationszeiten.

Abb. 2 zeigt den zeitlichen Ablauf eines Koagulationsprozesses. Auf der Abszisse ist

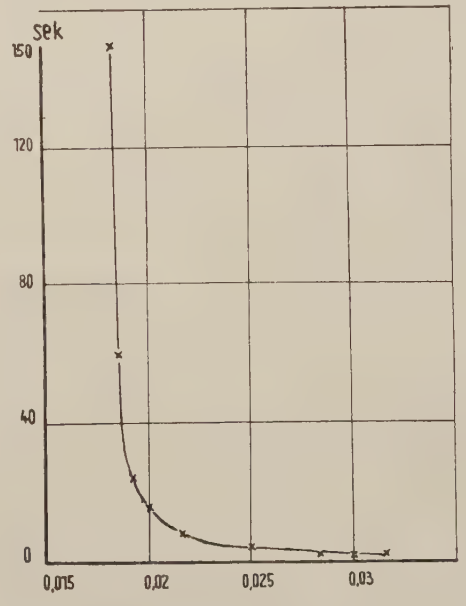


Abb. 2. Koagulationszeit $= f(m_k)$ Buna S3-Latex. Konzentration 16%; $p_H = 12$; Elektrolyt: $CaCl_2$, 0,1 m

die Koagulatormenge, die für 1 l Latex bei gegebener Konzentration und gemessenem p_H-Wert ermittelt wird, auf der Ordinate die Koagulationszeit abgetragen. Das Bild läßt erkennen:

a) Bleibt die zugeführte Menge Elektrolyt unter einem bestimmten Wert, dem Schwellenwert, so tritt keine Koagulation ein.

b) Mit Vergrößerung der Elektrolytmenge wird die Flockung wahrnehmbar, sie ist in engem Bereich stark konzentrationsabhängig (langsame Koagulation).

c) Von einer bestimmten Koagulatormenge ab bleibt die Koagulationsgeschwindigkeit praktisch konstant, wie groß auch immer die zugesetzte Elektrolytmenge sein mag (schnelle Koagulation). Allgemein betrachtet sind die Flockungswerte wenig gut definiert. Jeder einzelne Flockungsvorgang hat seine individuelle Charakteristik, deshalb wurde der zeitliche Ablauf jeder Flockung bestimmt. Eigentlich müßten Geschwindigkeitskonstanten der Flockung miteinander verglichen werden, aber in guter Annäherung erfüllen auch die mitgeteilten Grenzwerte (2 sec) und Schwellenwerte (180 sec) die gestellte Aufgabe. Die Flockungswerte sind gut reproduzierbar.

3. Der Aktivitätskoeffizient bei der Koagulation von Buna S3-Latex

Alle Messungen wurden an Buna S3-Latex der Fabrikation gemessen, dessen Konzentration auf 5,3% und dessen Acidität mit 1 n Salzsäure auf p_H 2 eingestellt wurde. Die Koagulation erfolgt bei 20°C.

Die Elektrolyte sind nach ihrem Typus geordnet. Die erste Spalte enthält den Salztypus, die zweite Spalte gibt die Flockungsmolarität (m_k) für den Grenzwert wieder; alle Flockungswerte sind auf molare Lösungen des dominierenden Ions (Kation) bezogen.

Die Spalte 3 enthält den Aktivitätskoeffizienten der koagulierenden Elektrolyte. Die Flockungswerte variieren in dem großen Bereich von 1:1000. Die letzte Spalte läßt eine befriedigende Konstanz des Aktivitätskoeffizienten erkennen.

Die Tabelle zeigt einmal, daß wäßrige Elektrolytlösungen Buna S3-Latex beim gleichen Wert des Aktivitätskoeffizienten koagulieren, und zum andern, daß die Koagulation des Buna S3-Latex sich durch die eine Maßzahl des Aktivitätskoeffizienten für alle Koagulatoren ausdrücken läßt.

Die Daten der Tabelle 1 werden in Abb. 1 durch die gestrichelte Gerade wiedergegeben, die im Abstand $f^+ = 0{,}300$ parallel zur Abszisse verläuft und die Aktivitäts-Molaritätskurven in den Abszissenwerten der Flockungsmolaritäten schneidet.

Tabelle 1

Flockungswerte von Buna S3-Latex

Latex: Konzentration: 5,3% Ktk. (Verdünnung des Latex mit destilliertem Wasser 1:5). – Azidität: p_H 2. Flockungsmolarität des Grenzwertes: m_k für 2 sec

	Salztypus	m_k	f_k^+
1–1	NaCl	1,14	0,295
	KCl	0,89	0,334
	NH_4Cl	1,13	0,295
	LiCl	1,8	0,215
	HCl	1,02	0,306
	$NaNO_3$	1,06	0,302
	NaBr	0,99	0,316
	$NaClO_3$	1,09	0,302
	KNO_3	0,88	0,336
	NH_4NO_3	1,04	0,305
$2–1_2$	$CaCl_2$	0,022	0,305
	$Ca(NO_3)_2$	0,022	0,305
	$MgCl_2$	0,022	0,305
	$Mg(NO_3)_2$	0,022	0,305
	$SrCl_2$	0,020	0,320
	$Sr(NO_3)_2$	0,018	0,343
	$BaCl_2$	0,028	0,265[1]
	$Ba(NO_3)_2$	0,026	0,277
	$ZnCl_2$	0,022	0,305
	$MnCl_2$	0,022	0,305
$3–1_3$	$AlCl_3$	0,0022	0,305
	$CrCl_3$	0,0024	0,289[2]
	$Cr(NO_3)_3$	0,0022	0,303
$1_2–2$	K_2SO_4	0,78	0,29
	Na_2SO_4	1,64	0,165
	$(NH_4)_2SO_4$	1,64	0,165
2–2	$FeSO_4$	0,017	0,302
	$ZnSO_4$	0,018	0,292
	$MgSO_4$	0,026	0,301
	$MnSO_4$	0,018	0,292
$3_2–2_3$	$Al_2(SO_4)_3$	0,0018	0,301
$3 + 1–2_2$	$KAl(SO_4)_2$	0,0045	0,314
	$NH_4Al(SO_4)_2$	0,0045	0,314
	$KCr(SO_4)_2$	0,0045	0,314
$2 + 1_2–2_2$	$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$	0,032	0,299

4. Schulze-Hardy-Wertigkeitsregel

Die Schulze-Hardy-Regel verknüpft Koagulationsdaten und Wertigkeit der dominierenden Koagulator-Ionen miteinander.

Das relative Zahlenverhältnis der flockenden Molaritäten, das aus der Konstanz des Aktivitätskoeffizienten folgt, ergibt sich für dominierende Ionen steigender Wertigkeit zu 1000:20:2:0,39 graphisch aus Abb. 1. Mathematisch folgt aus der Konstanz des A.K. nach Wo. Ostwald (1):

$$\frac{1}{m_k} = \frac{z_+^3 (z_+ + z_-)\, n_+}{2k}\ ;\ k = -\log f^+ (\text{für } f = \text{const.}) \quad [3]$$

Die reziproke Flockungsmolarität $1/m_k$ wird mit Flockungskraft bezeichnet. In dieser Gleichung ist die Flockungskraft eine Funktion der Wertigkeit beider

[1]) 1 l Latex enthält 7,7 g Salz, davon etwa 0,033 Mol Na_2SO_4, das mit $Ba^{\cdot\cdot}$ sofort einen Niederschlag bildet und für die Flockung verloren geht. Die äquivalente Menge $Ba^{\cdot\cdot}$ = 0,030 m ist von der Flockungsmolarität in Abzug gebracht worden.

[2]) Violette Lösung

Ionen, im Gegensatz zu älteren quantitativen Fassungen der Schulze-Hardy-Wertigkeitsregel, die von Freundlich (9), Ostwald (10) und Whetham (11) gegeben wurden, wo die Flockungswerte Funktionen ausschließlich der dominierenden Ionen waren.

Wenn die Flockungskraft der einwertigen Salze relativ 1,0 gesetzt wird, steigt die Flockungskraft der verschiedenen Elektrolyttypen bei der Koagulation von Buna S 3-Latex, wie Tab. 2 zeigt.

Die Flockungswerte fallen mit steigender Solkonzentration bei einwertigen Ionen ab und steigen bei mehrwertigen Ionen an.

Der Abfall der m_k-c_{sol}-Kurven entspricht ganz dem stereometrischen Faktor. Der Anstieg geht zu Lasten des Adsorptionsverdünnungsfaktors.

Nun kennt die Burtonsche Regel zwei Ausnahmen:

A) Wenn nur der stereometrische Faktor gilt, wirkt die Verdünnung der Dispersion stabilisierend gegenüber allen Elektrolyten.

B) Elektrolythaltige Sole, die eine starke Adsorption aller Elektrolyte zeigen, werden Elektrolyten gegenüber durch Verdünnung der Dispersion labilisiert.

Zu dieser 2. Ausnahme der Burtonschen Regel gehört der Buna S3-Latex, der durch Verdünnung gegenüber Kationen aller Wertigkeiten labilisiert wird.

Tabelle 2

Schulze-Hardy-Regel bei der Flockung von Buna S3-Latex
Molaritäten bei konstanten A.K.; $f^+ = 0{,}30$

Salztyp		m_k	gefunden $\frac{1}{m_k}$	gefunden $\frac{1}{m_k}$ relativ	berechnet für $f^+ = 0{,}30$ $\frac{1}{m_k}$ relativ	berechnet für $f^+ = 0{,}30$ f^+
1–1	NaCl	1,14	0,88	1	1	0,295
2–1_2	$CaCl_2$	0,022	45	51	48	0,305
3–1_3	$AlCl_3$	0,0022	455	515	485	0,305
4–1_4					2570	
1_2–2	K_2SO_4	0,78	1,28	1,5	3,0	0,29
2–2	$MgSO_4$	0,016	62	71	65	0,303
3–2	$Al_2(SO_4)_3$	0,0018	556	630	610	0,301

Tab. 2 stellt für einige Salztypen, die in Spalte 1 angegeben sind, die gefundene Flockungskraft der berechneten Flockungskraft gegenüber.

Die letzte Spalte enthält den Aktivitätskoeffizienten,

Spalte 3 gibt die experimentell gefundene Flockungsmolarität,

Spalte 4 die reziproke Flockungsmolarität = Flockungskraft,

Spalte 5 die relative Flockungskraft (Flockungskraft 1–1 Elektrolyt = 1,0 gesetzt) wieder.

Die berechneten Werte der Tab. 2 wurden nach der Ostwaldschen Beziehung (Gl. [3]) erhalten. Ein Vergleich der berechneten und gefundenen Werte in den Spalten 5 und 6 der Tab. 2 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

5. Die Burtonsche Regel

Die Burtonsche Regel verknüpft die Konzentration des Sols mit der Flockungsmolarität der dominierenden Koagulator-Ionen verschiedener Wertigkeiten.

Nach der Theorie von Smoluchowski ist die Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen zweier Teilchen und das Haftenbleiben in verdünnten Solen geringer als in konzentrierten Solen. Das ist der erste Faktor (stereometrischer Faktor), worauf die Burtonsche Regel beruht.

Hierzu kommt noch ein zweiter Faktor, die Adsorption. Es ist bekannt, daß die Adsorption von Ionen mit der Wertigkeit ansteigt. Diese Verdünnung des Elektrolyten durch Adsorption der Ionen an den dispersen Teilchen – Adsorptionsverdünnung – ist bei konzentrierten Solen größer als bei verdünnten.

Das Ergebnis dieser beiden sich überlagernden Faktoren – des stereometrischen Faktors und des Adsorptionsverdünnungsfaktors – ist unterschiedlich für Ionen verschiedener Wertigkeit. Bei einwertigen Ionen überwiegt der stereometrische Faktor, bei dreiwertigen Ionen herrscht der Adsorptionsfaktor vor. Zweiwertige Ionen stehen in der Mitte.

Das ist der Inhalt der Regel von Burton (12, 13):

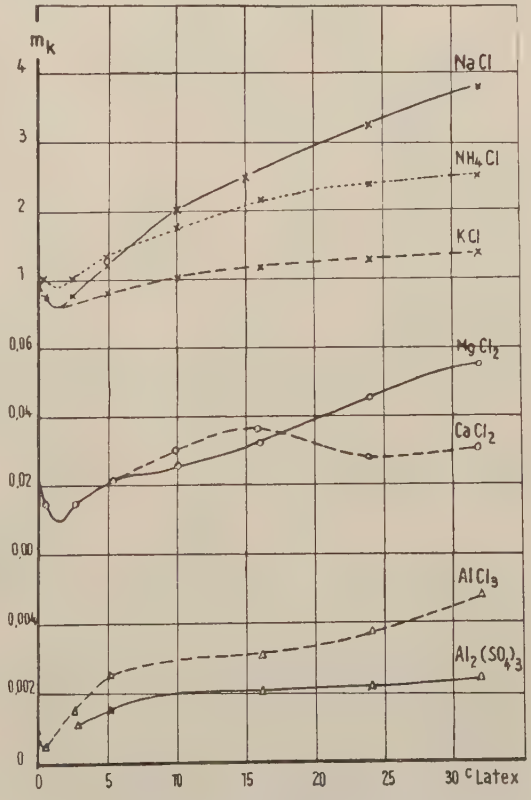


Abb. 3. Burtonsche Regel $m_k = f(c_{\text{Latex}})$ für 1–1, 2–1_2, 3–1_3, 3_2–1_3 Elektrolyt

Tabelle 3

Burtonsche Regel bei der Buna S 3-Latex-Koagulation

Latex: Acidität: p_H 2

1. Flockungsmolarität des Schwellenwertes 180 sec – 2. Flockungsmolarität des Grenzwertes 2 sec

	Salztypus	Kautschuk-Konzentration	m_k 1	m_k 2	fk^+ 1	fk^+ 2
1–1	NaCl	32	2,51	3,85	0,166	0,105
		24	2,00	3,16	0,196	0,129
		16	1,67	2,67	0,226	0,153
		10,5	1,17	2,00	0,289	0,196
		5,3	0,67	1,13	0,390	0,295
		2,65	0,42	0,67	0,474	0,390
		0,3	0,38	0,59	0,49	0,563
	KCl	32	0,78	1,43	0,36	0,252
		24	0,70	1,32	0,38	0,267
		16	0,66	1,19	0,392	0,285
		10,5	0,66	1,06	0,392	0,306
		5,3	0,46	0,86	0,457	0,343
		2,65	0,40	0,66	0,482	0,393
		0,3	0,43	0,66	0,47	0,393
	NH_4Cl	32	1,96	2,55	0,197	0,196
		24	1,725	2,35	0,217	0,168
		16	1,65	2,12	0,224	0,184
		10,5	1,41	1,80	0,251	0,21
		5,3	0,94	1,33	0,324	0,262
		2,65	0,588	0,94	0,411	0,323
		0,3	0,59	0,94	0,411	0,324
2–1_2	$CaCl_2$	32	0,025	0,032	0,283	0,240
		24	0,020	0,028	0,324	0,263
		16	0,019	0,036	0,33	0,220
		10,5	0,019	0,030	0,333	0,251
		5,3	0,014	0,022	0,389	0,306
		2,65	0,010	0,016	0,451	0,365
		0,3	0,009	0,016	0,470	0,365
	$MgCl_2$	32	0,044	0,054	0,183	0,158
		24	0,036	0,046	0,220	0,181
		16	0,021	0,032	0,314	0,240
		10,5	0,015	0,024	0,377	0,291
		5,3	0,013	0,022	0,403	0,306
		2,65	0,010	0,016	0,451	0,365
		0,3	0,010	0,016	0,451	0,365
3–1_3	$AlCl_3$	32	0,0040	0,0048	0,201	0,172
		24	0,0030	0,0038	0,249	0,209
		16	0,0020	0,0036	0,321	0,218
		10,5	0,0020	0,0032	0,321	0,238
		5,3	0,0016	0,0024	0,363	0,288
		2,65	0,0008	0,0014	0,487	0,386
		0,3	0,0003	0,0006	0,645	0,537
3_2–2_3	$Al_2(SO_4)_3$	32	0,0016	0,0024	0,322	0,250
		24	0,0012	0,0022	0,374	0,264
		16	0,0009	0,0020	0,426	0,282
		10,5	0,0012	0,0024	0,374	0,250
		5,3	0,0008	0,0018	0,450	0,300
		2,65	0,0005	0,0012	0,530	0,355

Tab. 3 und Abb. 3 geben die Flockungsmolaritäten (m_k) als Funktion der Latexkonzentration (c_{Latex}) wieder. Die experimentelle Bestimmung der Flockungsmolarität wurde durchgeführt im Konzentrationsbereich des Latex von 0,3–32%. Unter 0,3% ist die Bestimmung der Koagulationsgeschwindigkeit durch Beobachtung der Trübung unsicher.

Allen Kurvenzügen gemeinsam ist:

Ein steiler Abfall im Bereich unter 0,3%, ein Minimum bei der Konzentration ~ 1% und ein Anstieg bis zur Latexkonzentration ~ 30%. Die Flockungsmolarität für Natriumchlorid steigt auf den doppelten Flokkungswert des KCl bei Latex der Konzentration 32%.

Die Kurve für NH_4Cl liegt zwischen den beiden Kurven. Die m_k-c_{Latex}-Kurve für $CaCl_2$ durchläuft ein schwach ausgeprägtes, aber immer wieder bestätigtes Maximum bei der Latexkonzentration 10%.

Die $MgCl_2$-Kurve steigt im Bereich hoher Latexkonzentrationen auf den doppelten Flockungswert des $CaCl_2$ an.

Der $AlCl_3$-Flockungswert liegt bei hohen Latexkonzentrationen auf dem doppelten Flockungswert des $Al_2(SO_4)_3$.

In Abb. 4 sind statt der Flockungsmolaritäten die Aktivitätskoeffizienten als Funktion der Latexkonzentration $f^+ = f(c_{Latex})$ zur Darstellung gekommen (14, 15).

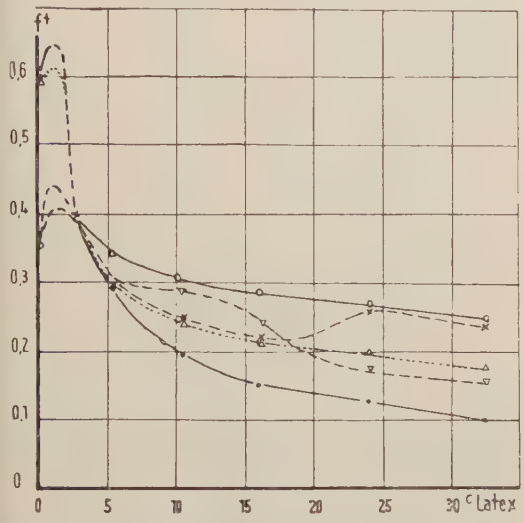


Abb. 4. Buna S3-Latex; Burtonsche Regel $f_k^+ = f(c_{Latex})$ für 1–1, 2–1_2, 3–1_3 Elektrolyt

Die Kurven zeigen durchweg hyperbelähnlichen Verlauf bis zu der Latexkonzentration 1–2%. Für noch kleinere Konzentrationen streben die f_k^+-c_{Latex}-Kurven nach Durchschreiten eines Maximums bei etwa 1% wieder steil gegen 0. Im Konzentrationsbereich um 5% konvergieren die Kurven aller Salztypen. In diesem Punkt gilt der Aktivitätskoeffizient streng. Deshalb werden auch die in Tab. 1 mitgeteilten Daten an der Latexkonzentration 5,3% gewonnen. Im Bereich höherer Konzentrationen ist der Abfall der Kurven nur geringfügig. Ein anschauliches Bild von der Funktion der Latexkonzentration auf die Flockungsmolarität bzw. den Aktivitätskoeffizienten kann wie folgt gegeben werden:

Die am Latex der Konzentration 2,65% ermittelten Aktivitätskoeffizienten liegen in Abb. 1 auf einer Geraden, die bei $f_k^+ = 0{,}40$ parallel zur Abszisse verläuft. Die Aktivitätskoeffizienten der Latexkonzentration 32% liegen auf einer Parallelen zur Abszissenachse bei $f_k^+ = 0{,}20$.

Es läßt sich also zusammenfassend sagen: Die Übereinstimmung der Aktivitätskoeffizienten bei der Flockung von Buna-Latex gilt für einen bestimmten Konzentrationsbereich streng. Mit steigender Verdünnung nimmt der A.K. zu. Die Verdünnung des Latex wirkt labilisierend für alle Elektrolyte (2. Ausnahme der Burtonschen Regel). Mit steigender Konzentration nimmt der Aktivitätskoeffizient ab.

6. Ionenspreizung (Hofmeistersche Regel)

Unter Ionenspreizung versteht Wo. Ostwald (16, 17) das unterschiedliche Verhalten der Ionen in Bezug auf das Koagulationsvermögen innerhalb einer Wertigkeitsklasse.

Die Kationen lassen sich in Reihen steigender Flokkungsmolaritäten – fallender Flockungskräfte – anordnen (Hofmeistersche Reihe, lyotrope Ionenreihen). In diesen Hofmeisterschen Reihen ist die Größenordnung der Flockungswerte untereinander gleich, aber es tritt für jedes Ion noch ein individueller Faktor zur Kennzeichnung des Koagulationsvermögens hinzu, der mit dem Ionenradius des Koagulatorions ursächlich zusammenhängt. Darüber hinaus variiert das Ausmaß der Ionenspreizung auch mit der Solvatation und Hydratation des Sols. Hydrophile Sole zeigen eine größere Spreizung als hydrophobe Sole. Die Ionenspreizung führt so zu einer „Verschmierung" der Schulze-Hardy-Wertigkeitsregel.

Die folgende Tab. 4 stellt den Einfluß der Latexkonzentration auf die Ionenspreizung heraus.

Tabelle 4

Abhängigkeit der Ionenspreizung von der Konzentration des Latex für Alkaliionen
Latexazidität: $p_H = 2$ – alle Werte: f^+

Kation	r*) in Å	Latexkonzentration % Kautschuk 32	16	5,3	0,3
Li	0,78	0,040	0,06	0,215	(0,278)
Na	0,98	0,105	0,153	0,30	0,563
K	1,33	0,25	0,285	0,335	0,393
NH_4	1,43	0,16	0,194	0,30	0,324
H	1,54		0,165	0,306	0,287

*) Nach V. M. Goldschmidt.

In Abb. 5 ist der Aktivitätskoeffizient als Funktion der Ionenradien (in Å) der koagulierenden Ionen aufgetragen.

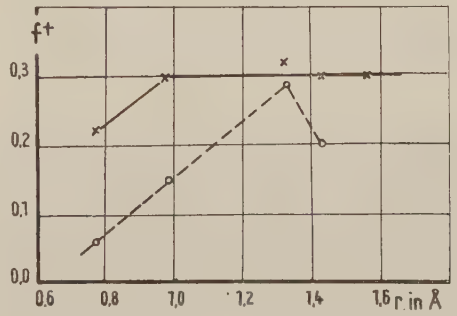


Abb. 5. Koagulation von Buna S3-Latex. Ionenspreizung für Salztyp 1–1. Latexkonzentration:
– – – – 16%
——— 5,3%

Dargestellt ist die Ionenspreizung für Alkalisalze des Typs 1–1. Die gestrichelte Kurve zeigt die Spreizung bei der Latexkonzentration 16%, die ausgezogene Kurve die Spreizung des gleichen Latex der Konzentration 5,3%.

Während Kurve 2 fast parallel zur Abszisse verläuft, also keine Spreizung aufweist, durchläuft Kurve 1 den Bereich von 0,25 Aktivitätsstufen, das heißt aber, der konzentrierte Latex weist eine Spreizung auf. Die zwei Kurven konvergieren bei 1,4–1,5 Å und einem Aktivitätskoeffizienten von $f = 0{,}30$. Die Ionenspreizung ist in diesem Punkt praktisch gleich 0.

Die folgende Abb. 6 zeigt die Ionenspreizung der Salze des Typ 2–l_2. Die gestrichelte Kurve 1 entspricht der Latexkonzentration 16%. Die Spreizung ist geringer als die der Alkaliionen, immerhin werden noch 0,15 Aktivitätsstufen durchlaufen, während die ausgezogene Kurve 2 bei der Latexkonzentration 5,3% – eine Parallele mit der Abszisse – keine Spreizung aufweist. Der Schnittpunkt der beiden Kurven liegt auch hier wieder bei 1,5 Å, das ist der Radius des Bariumions.

Tab. 5 enthält die Flockungsdaten von Buna S3-Latex für die p_H-Bereiche p_H 2 und p_H 12.

Tabelle 5

Ionenspreizung des Salztyp 2–l_2; Latex 16%; Azidität p_H 2 und p_H 12; Grenzwert der Flockung 2 sec

Kation	r in Å	p_H 2 m_k	p_H 2 f^+	p_H 12 m_k	p_H 12 f^+
Mg	0,78	0,048	0,175	0,046	0,18
Zn	0,83	0,044	0,188	0,041	0,20
Mn	0,91	0,036	0,225	0,047	0,178
Ca	1,06	0,038	0,213	0,028	0,263
Sr	1,27	0,030	0,251	0,022	0,306
Ba	1,43	0,025	0,283	—	—

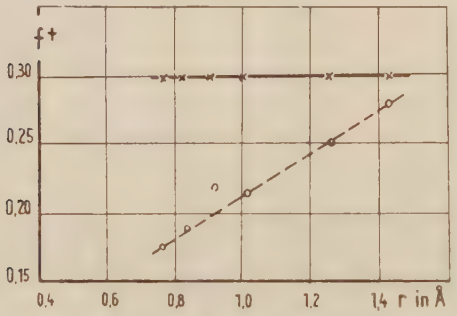


Abb. 6. Koagulation des Buna S3-Latex.
Ionenspreizung für Salztyp 2–l_2. Latexkonzentration:
1. – – – – 16%
2. ——— 5,3%

Offensichtlich verhalten sich die Latices der Konzentrationen 5,3% und 16% wie die Schwefelsole nach Raffo-Odén und nach P. von Weimarn (18). Im ersteren ist die Ionenspreizung sehr stark, im zweiten ist sie unbedeutend. Der Latex von der Konzentration 16% ist wie das S-Sol nach Raffo-Odén stark solvatisiert. Im Gegensatz dazu ist der Latex von der Konzentration 5,3% wie das S-Sol nach P. von Weimarn typisch hydrophob. Die beiden S-Sole werden in folgender Abb. 7 nach Wo. Ostwald (16) wiedergegeben.

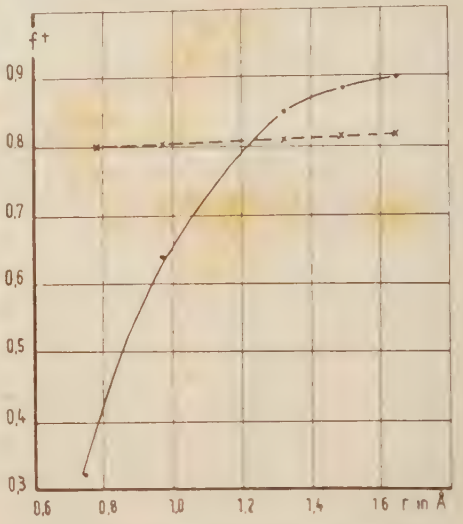


Abb. 7. Koagulation von Schwefelsolen.
Ionenspreizung für Salztyp 1–1
○ nach Raffo-Odén
× nach P. von Weimarn
Salztyp 1–1. Wiedergabe nach Wo. Ostwald

7. Abhängigkeit der Flockungsmolarität vom p_H-Wert des Buna S3-Latex

Die Verdünnung des Latex wirkt labilisierend, wie an Hand der Burtonschen Regel gezeigt werden konnte. Diese Labilisierung ist durch die mit der Verdünnung des Latex einhergehende Ablösung der Emulgatorschicht von der Oberfläche der Buna-Latexteilchen zu verstehen. Die an dem Bunadispersoid adsorbierten Nekalmoleküle ragen mit ihren hydrophilen Sulfogruppen in das Dispersionsmittel hinein. Den Sulfogruppen stehen im alkalischen Latex, sowie er aus der Fabrikation kommt, die Natriumkationen gegenüber. Im sauren Gebiet sind es Wasserstoffionen. Die Emulgierwirkung des Nekal reicht hin, die Beständigkeit des Latex auch im sauren Gebiet zu gewährleisten. So gelingt es glatt, durch vorsichtigen Zusatz von Säuren, den Latex auf jeden beliebigen p_H-Wert einzustellen. Wenn der Zusatz der Säure jedoch plötzlich erfolgt, tritt quantitative Flockung ein. Es ist nun zu erwarten, daß die Wasserstoffionenkonzentration dem Koagulationsakt eine bestimmte Charakteristik aufprägt. Diese Eigenschaft muß bei den stärker hydrophilen Eigenschaften des Latex mit der Konzentration 16% anders zum Ausdruck kommen als bei Latex geringerer Konzen-

tration, der weniger hydrophil ist. Die Gegenüberstellung der beiden folgenden Abb. bestätigt diese Überlegung vollauf. Die Kurven der Abb. 8 verlaufen wesentlich flacher und in engeren Grenzen der Flockungsmolaritäten als die Kurven der Abb. 9.

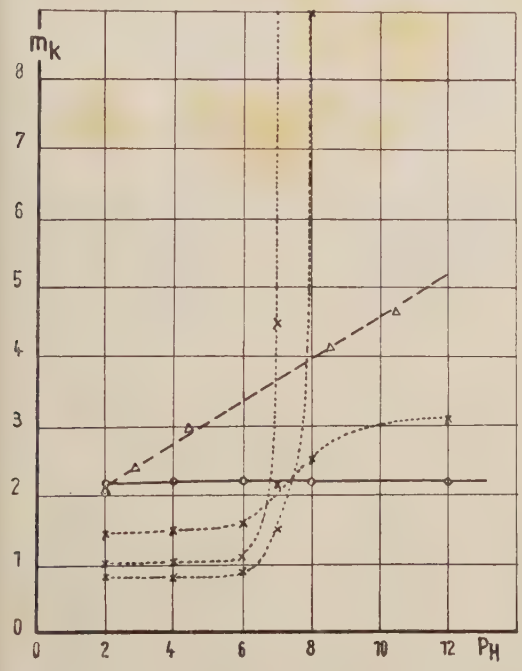


Abb. 8. Koagulation von Buna S3-Latex
$m_k = f(p_H)$; $c_{Latex} = 5{,}3\%$
für Elektrolyte: 1–1
——— $2–1_2$
– – – – $3–1_3$

In den folgenden Abb. 10 und 11 sind die Aktivitätskoeffizienten als Funktion des p_H-Wertes für die beiden Latexkonzentrationen 16% und 5,3% zur Darstellung gekommen.

Bei der Latexkonzentration 5,3% konvergieren die Kurven für $f^+ = 0{,}3$ im Bereich von $p_H = 2$. Für Latex

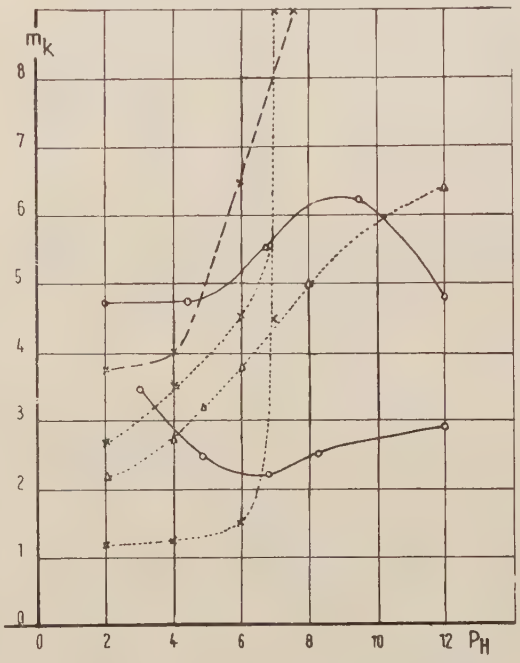


Abb. 9. Koagulation von Buna S3-Latex
$m_k = f(p_H)$; $c_{Latex} = 16\%$
für Elektrolyte: 1–1
——— $2–1_2$
– – – – $3–1_3$

Elektrolyte des Typus 1–1 zeigen ein recht charakteristisches Verhalten: Buna S 3-Latex ist nur in bestimmten p_H-Bereichen durch einwertige Ionen zu koagulieren. Für Natriumchlorid liegt die obere Grenze bei p_H 7, für Kaliumchlorid bei p_H 8. Darüber hinaus ist auch bei Anwendung noch so großer Elektrolytmengen eine Koagulation nicht mehr zu erzielen. Nur für NH_4Cl läßt sich noch eine Flockung bis ins alkalische Gebiet (p_H 12) erreichen.

Eigenartig ist auch das Verhalten des Magnesiumchlorid gegenüber Kalziumchlorid bei der Latexkonzentration 16%. Die $MgCl_2$-Kurve durchläuft im p_H-Bereich 9 ein Maximum, das dem doppelten Wert der $CaCl_2$-Konzentration entspricht. Die $CaCl_2$-Flockungskurve durchläuft bei p_H 7 ein oft beobachtetes Minimum. Bei der Latexkonzentration 5,3% kommen die beiden Kurven für Kalziumchlorid und Magnesiumchlorid völlig zur Deckung, und Maxima und Minima sind nicht mehr vorhanden.

Die Flockungsmolarität des Aluminiumchlorid bleibt bis zum p_H-Wert 4 konstant, um dann im alkalischen Gebiet bei p_H 12 auf den 4fachen Wert anzusteigen. Der Anstieg läßt sich als eine Wirkung der bereits bei p_H 4 einsetzenden Hydrolyse des $AlCl_3$ deuten; bei der Latexkonzentration 5,3% ist nur ein Drittel der Flockungsmolarität erforderlich wie bei der Latexkonzentration 16%.

der Konzentration 16% kann kaum noch von einem Konvergenzbereich gesprochen werden. Der mittlere Aktivitätskoeffizient ist 0,2 (vgl. Burtonsche Regel und Tab. 2).

In der folgenden Tabelle ist die Abhängigkeit der Flockungsmolaritäten des Buna S3-

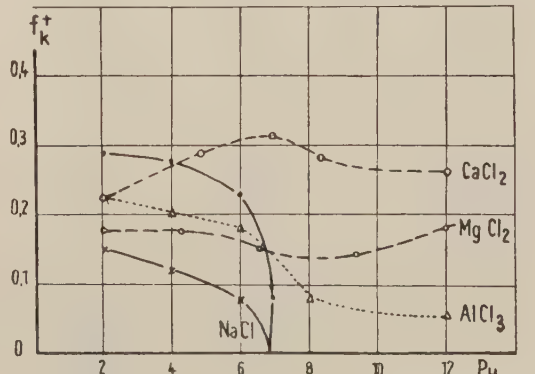


Abb. 10. Koagulation von Buna S3-Latex
$f^+ = f(p_H)$ $c_{Latex} = 5{,}3\%$

Latex von der Wasserstoffionenkonzentration für verschiedene Salzpaare enthalten.

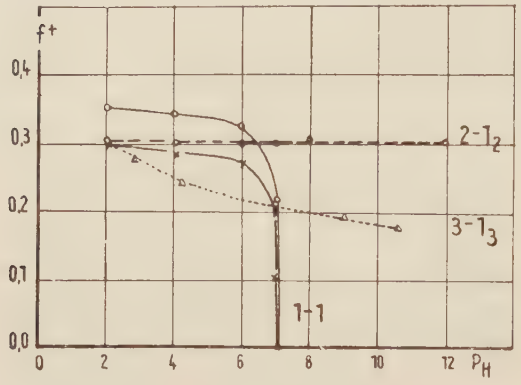


Abb. 11. Koagulation von Buna S3-Latex
$f^+ = f(\mathrm{pH})$; $c_{\mathrm{Latex}} = 16\%$

8. Einfluß der Temperatur auf die Koagulation von Buna S3-Latex

Nach Milner-Debye-Hückel ist der Aktivitätskoeffizient nach folgender Gleichung von der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante abhängig (identisch mit Gleichung [1] (5, 6):

$$-\log f^+ = \frac{0{,}434 \cdot e^2 \cdot z_i^2}{2\,D\,k\,T} \cdot \left[\sqrt{\frac{4\pi N e^2}{D\,k\,T}} \cdot \frac{1}{1000} \sqrt{\Sigma m_i \cdot z_i^2} \right] \quad [4]$$

$$= 0{,}5 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{0{,}5 \Sigma m_i \cdot z_i^2} \quad [5]$$

e = Elementarladung
z_i = Wertigkeit des dominierenden Ions
D = Dielektrizitätskonstante
T = Temperatur absolut
N = Avogadrosche Zahl
m_i = Molarität der flockenden Ionen
k = Boltzmannsche Konstante.

Tabelle 6

Abhängigkeit der Flockungsmolaritäten des Buna S 3-Latex von der Wasserstoffionenkonzentration

	Salztyp	Latexkonzentration 16%			Latexkonzentration 5,3%		
		pH	m_k	f_k^+	pH	m_k	f_k^+
1–1	NaCl	2	2,7	0,148	2	1,085	0,298
		4	3,6	0,105	4	1,170	0,285
		6	4,6	0,082	6	1,210	0,277
		7	12,5	0,016	7	3,510	0,114
	KCl	2	1,15	0,287	2	0,82	0,349
		4	1,28	0,268	4	0,885	0,335
		6	1,54	0,236	6	0,92	0,327
		7	4,5	0,085	7	1,635	0,228
		8			8	8,85	0,00316
	NH_4Cl	2	2,16	0,181	2	1,36	0,258
		4	2,80	0,143	4	1,52	0,238
		6	3,84	0,1025	6	1,64	0,228
		7	4,80	0,0785	7	2,00	0,193
		8	5,26	0,0708	8	2,40	0,165
		12	6,40	0,0251	12	3,12	0,120
2–1_2	$CaCl_2$	2,5	0,036	0,22	2,0	0,022	0,307
		4,85	0,026	0,28	4,0	0,023	0,299
		6,9	0,022	0,31	6,0	0,023	0,299
		7	—		7,0	0,023	0,299
		8,15	0,026	0,28	8,0	0,022	0,307
		12,0	0,029	0,26	12,0	0,023	0,299
2–1_2	$MgCl_2$	2,0	0,048	0,17	2	0,022	0,307
		4,4	0,048	0,17	4	0,022	0,307
		6,8	0,056	0,15	6	0,022	0,307
					7	0,022	0,307
		9,4	0,062	0,14	8	0,022	0,307
		12,0	0,046	0,18	12	0,022	0,307
3–1_3	$AlCl_3$	2	0,0036	0,218	2,0	0,0022	0,305
		4	0,004	0,200	2,75	0,0026	0,274
		6	0,0064	0,131	4,4	0,0032	0,238
		8	0,0100	0,080	7,1	0,0036	0,218
		12	0,0130	0,055	8,45	0,0042	0,293
					10,5	0,0046	0,179

Die Temperatur kommt zweimal in der Gleichung vor, und außerdem ist die Dielektrizitätskonstante temperaturabhängig.

Mit steigender Temperatur werden die anziehenden Kräfte verringert. Da der Aktivitätskoeffizient ein Maß für die interionalen elektrostatischen Anziehungskräfte ist, müßte f^+ also ansteigen. Doch wird die Abnahme der interionalen Kräfte mit steigender Temperatur von der Dielektrizitätskonstante überspielt, die selbst temperaturabhängig ist. Diese nimmt für Wasser mit steigender Temperatur ab, so daß insgesamt eine Abnahme des Aktivitätskoeffizienten für steigende Temperaturen resultiert. Das bedeutet aber, daß eine heiße, wäßrige Elektrolytlösung einer kalten Lösung desselben Elektrolyten höherer Konzentration gleicht. Es darf erwartet werden, daß bei Konstanz der Aktivitätskoeffizienten f^+ die Flockungswerte mit steigender Temperatur abnehmen, wenn sonst keine kolloid-chemischen Veränderungen des Sols mit steigender Temperatur erfolgen.

Diese Forderung wird vollauf bestätigt, wie die beiden folgenden Tabellen zeigen. Die vorletzte Spalte der Tab. 7 enthält die Daten der Flockung mit Kaliumchlorid bei variierender Temperatur für Latex der Konzentration 5,3% und p_H 2. Tab. 8 teilt das Ergebnis einer Flockungsreihe für $CaCl_2$ des gleichen Temperaturbereiches mit.

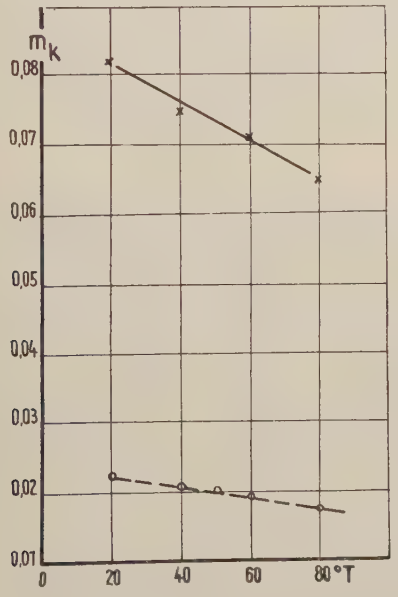


Abb. 12. Koagulation von Buna S3-Latex
Einfluß der Temperatur $m_k = f(t)$
——— KCl ($10 \cdot m_k$)
– – – – $CaCl_2$

Die Flockungsmolarität m_{k_t} fällt mit steigender Temperatur ab.

Tabelle 7

Einfluß der Temperatur
auf die Flockung von Buna S3-Latex
Latexkonzentration 5,3%; Azidität: $p_H = 2$;
Flockung: KCl

t	D_t	φ_t	m_k (KCl)	f_k^+
0	88,2	0,487	—	—
20	80,5	0,502	0,819	0,351
40	73,7	0,520	0,75	0,353
60	67,0	0,538	0,716	0,351
80	61,5	0,561	0,648	0,353
100	55,5	0,602	—	—

Die Aktivitätskoeffizienten (f_k^+ der Tabellen 7 und 8) wurden – Wo. Ostwald folgend (19, 5) – unter Benutzung des Temperaturfaktors φ_t berechnet:

$$-\log f^+ = \varphi_t \cdot z^2 \sqrt{u}\,; \qquad [6]$$

$$\varphi_t = \frac{0{,}500\,(D_{18} \cdot T_{18})^{3/2}}{(D_x \cdot T_x)^{3/2}}, \qquad [6a]$$

wobei D_{18} die Dielektrizitätskonstante für H_2O bei 18 °C und D_x die Dielektrizitätskonstante für H_2O bei Versuchstemperatur ist.

Tabelle 8

Einfluß der Temperatur
auf die Flockung von Buna S3-Latex
Latexkonzentration 5,3%; Azidität $p_H = 2$;
Flockung: $CaCl_2$

t	φ_t	m_{k_t} ($CaCl_2$)	f_k^+
20	0,502	0,022	0,305
40	0,520	0,0205	0,305
50	0,529	0,020	0,303
60	0,538	0,0195	0,302
80	0,561	0,018	0,302

Zwischen Experiment und Rechnung herrscht sehr gute Übereinstimmung.

9. Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die Flockung von Buna S3-Latex

Die unter 8. mitgeteilte Gleichung [4] des Aktivitätskoeffizienten von Debye-Hückel ist, wie bereits ausgeführt, auch eine Funktion der Dielektrizitätskonstante. Weil die Dielektrizitätskonstante mit steigender Temperatur fällt, sinken die Flockungsmolaritäten ab. Es läßt sich nun vorhersehen, daß die Flockungsmolaritäten auch bei Änderung der Dielektrizitätskonstanten – aber konstanter Temperatur – beeinflußt werden müssen, wenn Lösungsmittel zugesetzt werden, deren Dielektrizitätskonstanten von der des Wassers verschieden sind (20).

$$-\log {}_D f^+ = \varphi_D \cdot z^2 \sqrt{u} \qquad [7]$$

$$\text{für } \varphi_D = 0{,}505 \cdot \frac{D_w^{3/2}}{D_x^{3/2}}, \qquad [7a]$$

wobei D_w die Dielektrizitätskonstante für Wasser und D_x die Dielektrizitätskonstante eines Gemisches von Lösungsmittel und Wasser ist.

In Tab. 9 sind die sich aus D_x (Alkohol-Wasser) ergebenden Werte für φ_D nach Gleichung [7a] berechnet (Spalte 3). Die folgenden Spalten enthalten die Daten zweier Versuchsserien:

Tabelle 9

Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die Flockung von Buna S3-Latex
D_x = Dielektrizitätskonstante für Äthanol-Wasser-Gemisch

c % Äthanol	D_x	φ_D	KCl		NaCl	
			m_k	Df_k^+	m_k	Df_k^+
0	81,4	0,500	0,84	0,343	1,14	0,293
10	76,4	0,555	0,70	0,343	0,88	0,302
18	73,0	0,600	0,65	0,325	0,615	0,339
30	66,4	0,678	--	—	—	—
35	64,5	0,718	0,42	0,343	0,440	0,334
40	61,6	0,767	—	—	—	—
50	55,6	0,896	0,28	0,335	0,264	0,347
70	43,5	1,29	—	—	0,132	0,340
100	25,4	2,90				

Die Flockungsmolaritäten Natriumchlorid und Kaliumchlorid für Latex, der mit Alkohol-Wasser-Gemisch unter Verwendung steigender Mengen Alkohol (Spalte 1) auf die Konzentration 5,3% eingestellt ist, fallen von 0,84 auf 0,28 bzw. von 1,14 auf 0,132. Die zugehörigen Aktivitätskoeffizienten, die unter Zugrundelegung der korrespondierenden φ_D-Werte errechnet wurden, zeigen befriedigende Konstanz.

In Abb. 13 wurden die Flockungsmolaritäten (Ordinate) als Funktion der im Latex der Kautschukkonzentration 5,3% enthaltenden Anteile Alkohol (Abszisse) dargestellt.

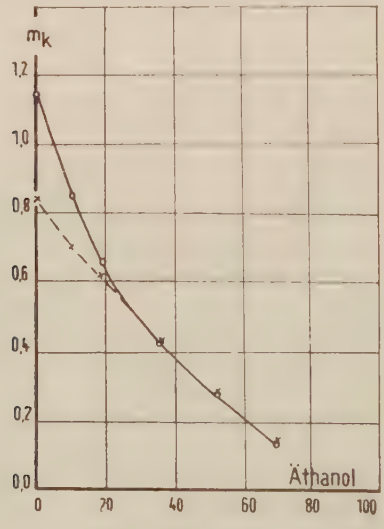


Abb. 13. Koagulation von Buna S3-Latex
$m_k = f$ (Wasser-Äthanol-Gemisch)
——— NaCl
– – – – KCl

Die gestrichelte Kurve gibt die Natriumchloridfällung, die ausgezogene Kurve die Kaliumchloridfällung wieder. Die Differenz der m_k-Werte von Natrium- und Kaliumchlorid für die alkoholarmen Latices geht auf die Ionenspreizung zurück. Mit zunehmendem Alkoholgehalt des Latex verschwindet die Ionenspreizung, weil mit Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante die Hydrophilie der Emulgatorschicht immer mehr zum Verschwinden kommt.

In Abb. 14 sind die Flockungsmolaritäten von Buna S 3-Latex bei Zusatz verschiedener Lösungsmittel in Abhängigkeit vom Anteil zugesetzten Lösungsmittels zur Darstellung gekommen.

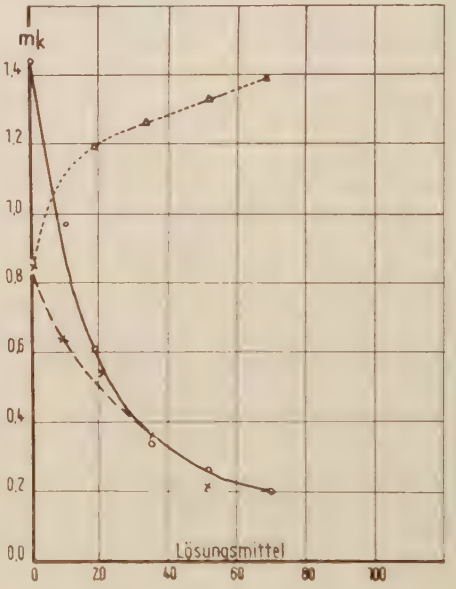


Abb. 14. Koagulation von Buna S3-Latex
$m_k = f$ (Wasser + Lösungsmittel)
——— Methanol $p_H = 7$
– – – – Methanol $p_H = 2$
..... Formamid $p_H = 2$

Die Flockungsmolaritäten für Kaliumchlorid fallen bei Zusatz steigender Mengen Äthanol oder Methanol etwa zusammen (gestrichelte Kurve). Äthanol und Dioxan erniedrigen die Flockungsmolaritäten für Natriumchlorid in ganz ähnlichem Sinne.

Die Differenz der Flockungsmolaritäten für Kaliumchlorid bei verschiedenen p_H-Werten wird mit der Erniedrigung der Dielektrizitätskonstanten durch steigende Zusätze an Lösungsmittel immer geringer, weil die Emulgatorschicht mit erniedrigter Dielektrizitätskonstante unwirksamer wird (Vergleich gestrichelter Kurve mit ausgezogener Kurve).

Formamid besitzt eine größere Dielektrizitätskonstante als Wasser. Demgemäß muß

die Flockungsmolarität mit steigenden Formamidzusätzen auch ansteigen (punktierte Kurve).

Tabelle 10
Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die Flockungsmolarität von Buna S3-Latex
Latexkonzentration 5,3%

Flockungsmolarität:	m_k	m_k	m_k	m_k	m_k	m_k
Lösungsmittel:	CH_3OH	CH_3OH	CCl_4	C_2H_5OH	Dioxan	Formamid
Dielektrizitätskonstante:	31,2	31,2	2,25	25,8	3,0	84
pH:	7	2	2	2	2	2
Koagulator Zusatz in %:	KCl	KCl	KCl	NaCl	NaCl	KCl
0	1,48	0,84	0,84	1,14	1,14	0,84
10	0,975	0,63	0,66	0,88	0,88	1,19
18	0,63	0,56	0,557	0,615	0,615	1,26
35	0,35	0,385	0,417	0,44	0,352	1,33
52	0,28	0,33	0,0	0,264	0,0	1,40
70	0,21	0,21		0,132		1,47
90						1,54

Der Anteil Lösungsmittel im Latex der Konzentration 5,3% läßt sich nicht über einen bestimmten, für jedes Lösungsmittel charakteristischen Wert hinaus steigern. So koaguliert Latex sofort, wenn man den Prozentgehalt an Dioxan über 35–40% hinaus erhöht.

Im Gegensatz zu dieser Labilisierung des Latex durch Zusatz von Lösungsmitteln mit *kleinerer* Dielektrizitätskonstante, als sie Wasser besitzt, erfolgt durch Lösungsmittel mit *höherer* Dielektrizitätskonstante als Wasser eine Stabilisierung. Tab. 11 und Abb. 15 geben die Flockungsmolaritäten wieder, die für verschiedene Koagulatoren, Natriumchlorid, Kalziumchlorid, bei steigendem Anteil an Formamid im Latex gefunden werden.

Tabelle 11
Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die Flockungsmolarität von Buna S3-Latex
Stabilisierung bei Erhöhung der Dielektrizitätskonstante durch Formamid

% Formamid	m_k NaCl	m_k KCl	m_k $CaCl_2$
0	1,14	0,84	0,022
10	1,23	1,19	0,026
18	1,32	1,26	0,034
35	1,41	1,33	0,064
52	1,94	1,40	0,088
70	2,38	1,47	0,120
90	2,47	1,54	0,148

Die Kurven steigen mit zunehmendem Anteil an Formamid sehr schnell an. Mit anderen Worten: die Erhöhung der Dielektrizitätskonstante läßt die Flockungsmolarität in starkem Maße ansteigen.

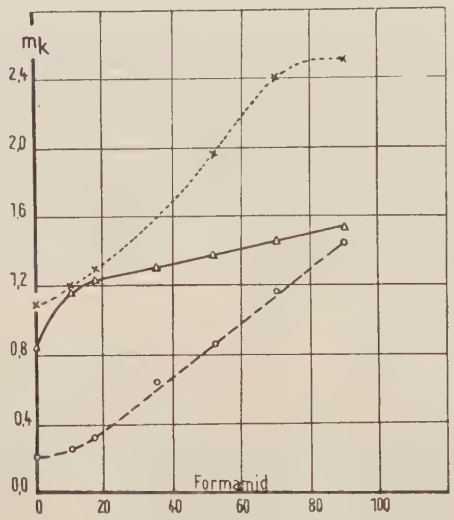


Abb. 15. Koagulation von Buna S3-Latex
$m_k = f$ (Wasser-Formamid-Gemisch)
..... NaCl
——— KCl
– – – – $CaCl_2$ (0,1 m_k)

Der Einfluß der Dielektrizitätskonstante auf die Flockung von Buna S 3-Latex gehorcht der Debye-Hückel-Gleichung streng. Bei Zusätzen von Lösungsmitteln mit kleinerer Dielektrizitätskonstante als der des Wassers erfolgt eine Sensibilisierung; Lösungsmittel höherer Dielektrizitätskonstante stabilisieren die Bunadispersion.

10. Die technische Koagulation von Buna S3-Latex

Die im Laboratorium gewonnenen Daten für die Koagulation von Buna S 3-Latex stimmen im wesentlichen mit dem im Betrieb erzielten Elektrolyt-Verbrauch überein (Tab. 12).

Tabelle 12
Elektrolytverbrauch für die Fällung von Buna S3-Latex (Betrieb und Laboratorium)
(Zahlenangaben kg Elektrolyt/t Buna) (21)

Salz	technisch	Laboratorium
NaCl	1000–1100*)	1000
$CaCl_2$	30	20–30
$MgCl_2$	30	20–30
$AlCl_3$	5 (+ 700 NaCl)	3–5

*) Liefert kein Bunavließ.

Im Gegensatz zur Flockung mit Natriumchlorid und Kalziumchlorid (Magnesiumchlorid) zeigt die Koagulation mit Aluminiumchlorid im Betrieb einige charakteristische Abweichungen. Die Lösung des Aluminiumchlorid in Wasser ist hydrolisiert und reagiert stark sauer (pH 1–3). Durch Vermischung mit dem alkalischen Buna-Latex wird das Hydrolysegleich-

gewicht verschoben. Um Adsorption des Aluminiumoxydhydrates an die Kautschukflocke und dadurch hervorgerufene Beeinflussung der kautschuktechnischen Eigenschaften zu vermeiden, muß die Hydrolyse zurückgedrängt und mit einem Zusatz von Säure im stark sauren Gebiet gearbeitet werden. Es ist ferner ein Zusatz von Natriumchlorid in geeigneter Menge zur Vermeidung der Klumpenbildung unerläßlich, die in kürzester Zeit zur Verstopfung der kontinuierlich arbeitenden Koagulationsanlage führen würde. Ein Zuviel an Natriumchlorid ist aber auch von Übel, da eine zu feine, nicht mehr filtrierbare und nicht mehr verfilzende Bunaflocke entstehen würde.

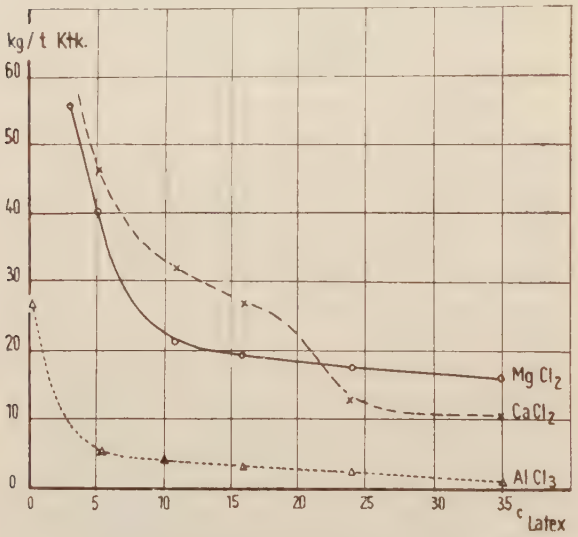


Abb. 16. Fällung von Buna S3-Latex im Betrieb
Elektrolytmenge kg/t Buna $= f(c_{\text{Latex}})$
für ——— $MgCl_2$
– – – – $CaCl_2$
..... $AlCl_3$

Abb. 16 zeigt den Einfluß der Latexkonzentration auf die zur Flockung anzuwendende Menge Elektrolyt für Betriebsverhältnisse. Die Abszisse enthält die Konzentration des Latex (nach rechts steigend). Die Ordinate gibt die Menge Elektrolyt an, die zur Fällung von 1 t Kautschuk erforderlich ist. Dargestellt sind die Kurven für Kalziumchlorid, Magnesiumchlorid und Aluminiumchlorid. Die Kurven für Kalziumchlorid und Magnesiumchlorid gleichen einander.

Der Verbrauch beträgt bei Latexkonzentrationen von 15–20% 20–25 kg Elektrolyt/t Kautschuk. Mit Verdünnung des Latex steigt der Verbrauch steil an.

Bei höheren Konzentrationen ist der Verbrauch an Kalziumchlorid geringer als der von Magnesiumchlorid. Bei Latexkonzentrationen unter 20% kehrt sich das Verhalten von Kalziumchlorid und Magnesiumchlorid um.

Der Verbrauch an Aluminiumchlorid bleibt bis zur Konzentration von 10% bei 3 kg stehen, um dann auf ein Vielfaches mit der Verdünnung des Latex anzusteigen. (Dabei wird die Menge NaCl konstant gehalten!)

Zusammenfassung

Die Arbeiten waren ursprünglich mit dem Ziel begonnen worden, die technische Koagulation des Buna S3-Latex in ihren Bedingungen zu untersuchen, um Buna S3-Latex auch mit Natriumchlorid flocken zu können. Dabei gelangte die quantitative Koagulation im Laboratorium zu den gleichen Zahlen, die die Koagulation des Buna-Latex im Großbetrieb lieferte.

Im Verlauf der Untersuchungen drängte sich trotz aller Verschiedenheit die gleiche Charakteristik des Koagulationsaktes auf. Die Maßzahl der Koagulation wurde in dem Aktivitätskoeffizienten gefunden, den Wo. Ostwald in einer Reihe von Arbeiten für die quantitative Beschreibung der Flockung hydrophober Arsensulfidsole herangezogen hatte.

Die Koagulation von Buna S3-Latex tritt ein, wenn die elektrolythaltigen Dispersionsmittel sich im gleichen Zustand befinden.

Die Stabilität einer Buna-Dispersion wird also gewährleistet, wenn die Anziehungskräfte zwischen Ionen und Kautschukteilchen einerseits und die Anziehungskräfte zwischen den Ionen des Dispersionsmittels unter sich selbst andererseits gleich stark sind. Überwiegen die interionalen Anziehungskräfte über die Anziehungskräfte zwischen Kautschukteilchen und Dispersionsmittel, dann wird das Gleichgewicht dadurch hergestellt, daß die Kautschukteilchen zusammengedrängt und aus dem Dispersionsmittel ausgestoßen, d. h. koaguliert werden.

Es wurde die Schulze-Hardy-Wertigkeitsregel bei der Koagulation des Buna S3-Latex bestätigt gefunden.

Abweichungen innerhalb einer Wertigkeitsklasse konnten auf die Ionenspreizung (Hofmeistersche Reihe), nämlich den Einfluß der Ionenradien, zurückgeführt werden.

Der Einfluß der Solkonzentration auf den Flockungswert konnte in der Burtonschen Regel bestätigt werden. Die Verdünnung des Latex wirkt stabilisierend gegenüber allen Elektrolyten (ca. 35 Salze).

Die Abhängigkeit der Flockungswerte von der Wasserstoffionenkonzentration wurde untersucht. Alkalisalze koagulieren Buna S3-Latex bei p_H-Werten < 7–8. Erdalkalisalze koagulieren bei allen p_H-Bereichen, Aluminiumsalze koagulieren ebenfalls bei allen p_H-Werten, jedoch steigt der Verbrauch im alkalischen Bereich infolge Hydrolyse stark an.

Die Abhängigkeit der Flockungsmolarität von der Temperatur und der Dielektrizitätskonstante folgt der Gleichung nach Milner-Debye-Hückel streng. Für Temperaturerhöhung und Lösungsmittel geringerer Dielektrizitätskonstante als Wasser wird Sensibilisierung, für Lösungsmittel mit höherer Dielektrizitätskonstante als Wasser wird Stabilisierung des Buna-Latex erreicht.

Die im Laboratorium gefundenen Daten wurden im Großbetrieb bestätigt gefunden.

Schrifttum

1) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **73**, 301 (1935).
2) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **88**, 1 (1939).
3) Pallmann, H., in Alfred Kuhn, Kolloidchemisches Taschenbuch (Abschnitt V, Koagulation, S. 109 (Leipzig 1953).
4) Verwey, E. J. W. und J. Th. G. Overbeck, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids (Amsterdam 1948).
5) Hückel, E., Ergeb. ex. Naturwiss. **3**, 199 (1924).
6) Falkenhagen, H., Elektrolyte (Leipzig 1934).
7) Wannow, H. A., Kolloid-Z. **77**, 46 (1936).
8) Wannow, H. A. und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **80**, 294 (1937).

9) Freundlich, H., Kapillarchemie II, S. 129/130 (Leipzig 1932).

10) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **26**, 26 (1919); Kolloid-Beih. **12**, 101 (1920).

11) Whetham, W. C. D., Philos Mag (5) **48**, 474 (1899).

12) Burton, E. F., The Physical Properties of Colloidal Solutions 3 Ed. (London 1938).

13) Burton, E. F., E. Bishop und E. D. McInnes, J. phys. Chem. **24**, 701 (1920); **25**, 517 (1921).

14) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **75**, 39 (1936).

15) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **80**, 304 (1937).

16) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **85**, 34 (1938).

17) Ostwald, Wo., Kolloid-Z. **94**, 169 (1941).

18) Freundlich, H. und P. Scholz, Kolloid-Beih. **16**, 234 (1912).

19) Ostwald, Wo., H. Kokkoros und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **79**, 287 (1937).

20) Ostwald, Wo., H. Kokkoros und K. Hoffmann, Kolloid-Z. **81**, 48 (1937).

21) Wenning, H. (unveröffentlicht).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* ***F. H. Müller,*** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Laboratorium der Firma Gebr. Haake K.G. Berlin-Düsseldorf
und aus dem Laboratorium des Fachverbandes der Süßwarenindustrie, Köln

Zur Berechnung des Reibungsgesetzes plastischer Substanzen

Von W. Heinz und A. Fincke

(Eingegangen am 22. August 1957)

Bekanntlich werden bei rheologischen Untersuchungen mit Rotationsviskosimetern vom Typ Couette Fließkurven erhalten, in die i. allg. auch Apparategrößen eingehen. Dies gilt für von null verschiedene Ringspaltbreiten. Man ist bestrebt, aus der Fließkurve das eigentliche Reibungsgesetz der Substanz abzuleiten, also das Schergefälle als Funktion der Schubspannung zu bestimmen. Zur Erkennung des wahren Stoffverhaltens ist dies wesentlich. Darüber hinaus ist es dadurch möglich, Ergebnisse verschiedenartiger Rotationsviskosimeter miteinander zu vergleichen.

Unsere Absicht war, ein Rechenverfahren in Anwendung zu bringen, mit dem das Reibungsgesetz in möglichst einfacher Weise aus den an plastischen Schokoladenmassen gefundenen Fließkurven abgeleitet werden kann. Es boten sich dazu verschiedene, bereits bekannte Rechenverfahren an. Insbesondere richteten wir unser Augenmerk auf das von Schultz-Grunow und Weymann (1) angegebene Iterationsverfahren und auf das Verfahren von Pawlowski (2).

Ausgangspunkt dieser beiden Rechenverfahren ist die bekannte Integralgleichung für das Rotationsviskosimeter:

$$\Omega = -\frac{1}{2}\int_{\tau_i}^{\tau_a} \frac{f(\tau)}{\tau}\, d\tau \qquad [1]$$

Darin bedeuten: Ω = relative Winkelgeschwindigkeit eines Zylinders gegen den anderen; τ_i = Schubspannung am inneren Zylinder; τ_a = Schubspannung am äußeren Zylinder. τ_i, τ_a sind miteinander verknüpft durch die Beziehung:

$$\tau_a = \frac{R_1^2}{R_2^2}\,\tau_i = \alpha^2\,\tau_i\,.$$

R_1, R_2 sind die Radien des inneren und des äußeren Zylinders. Der Zusammenhang zwischen Ω und τ_i wird durch das Experiment bestimmt (Fließkurve), $f(\tau)$ ist das zu bestimmende Reibungsgesetz. Durch Differentiation von [1] folgt:

$$f(\tau_i) - f(\tau_a) = 2\,\tau_i \left(\frac{d\Omega}{d\tau}\right)_{\tau_i}. \qquad [2]$$

Diese Gleichung stellt eine Funktionalgleichung für f dar. Beim Iterationsverfahren wird sie als Rekursionsformel angewendet, indem τ_a zunächst gleich der Fließgrenze τ_0 gesetzt wird, wobei $f(\tau_0) = 0$ ist. Der nächste Punkt, der auf Grund der Rekursionsformel erhalten werden kann, ist dann:

$$\tau_i = \frac{1}{\alpha^2}\,\tau_0\,.$$

Hier ist für das Folgende die Bemerkung bedeutsam, daß dadurch das sog. kritische Gebiet übersprungen wird, wobei wir unter „kritischem Gebiet" denjenigen Schubspannungsbereich zwischen τ_0 und $\tau_0 \cdot \frac{1}{\alpha^2}$ verstehen, innerhalb dessen bei plastischen Substanzen im Spalt des Rotationsviskosimeters ein ungescherter Substanzring verbleibt. Das Iterationsverfahren liefert also auf diese Weise das Schergefälle $f(\tau)$ an den Punkten:

$$\tau_n = \frac{1}{\alpha^{2n}}\,\tau_0 \quad (n = 0, 1, 2, 3 \ldots) \qquad [3]$$

Das Iterationsverfahren ist also besonders geeignet für Stoffe mit einer Fließgrenze, d. h. für plastische Substanzen. In dieser Form gestattet es aber, die Funktion f nur an den durch [3] gegebenen diskreten Punkten zu bestimmen.

Bei Pawlowski dient ebenfalls [2] als Ausgangspunkt. Im Verlauf längerer Ableitungen wird folgende Auflösungsformel erhalten:

$$f(\tau) = 2\tau \sum_{k=0}^{\infty} \alpha^{2k} \cdot \Omega'(\alpha^{2k} \cdot \tau) \qquad [4]$$

Nach dieser Formel wird also der Funktionswert an einer bestimmten Stelle τ durch eine unendliche, konvergierende Reihe erhalten. Man erkennt, daß [4] zunächst für nichtplastische Stoffe gedacht war, denn $\Omega' = d\Omega/d\tau$ wird an Argumenten bestimmt, die immer kleiner werden und gegen null gehen.

Wir waren bestrebt, das Rechenverfahren von Pawlowski auch auf plastische Stoffe anzuwenden und das Iterationsverfahren so auszuweiten, daß damit an beliebigen Punkten das Schergefälle berechnet werden kann. Ausgangspunkt unserer Überlegungen war die Gleichung [1].

Bei einer plastischen Substanz dreht sich im kritischen Gebiet, also wenn $\tau_a < \tau_0$, nur ein Teil des Stoffes im Spalt, und zwar erfolgt die Drehbewegung bis zu der Stelle, an der $\tau = \tau_0$ ist. Im kritischen Gebiet muß also in [1] anstelle von τ_a das τ_0 eingesetzt werden. Aber es ist $f(\tau_0) = 0$. Also wird im kritischen Gebiet aus [2]:

$$f(\tau_i) = 2\,\tau_i \cdot \Omega'(\tau_i). \qquad [5]$$

Diese Gleichung erlaubt nun einige bemerkenswerte Folgerungen:

1. Das kritische Gebiet ist für die Bestimmung des Reibungsgesetzes insofern besonders geeignet, als hier f unmittelbar aus der Ω'-Kurve bestimmt werden kann. Besonders leicht wäre also das Reibungsgesetz bei einem solchen Rotationsviskosimeter zu bestimmen, bei dem immer im kritischen Gebiet gearbeitet wird, d. h. also, bei dem ein so breiter Ringspalt vorhanden ist, daß immer gilt: $\tau_a < \tau_0$. Dem würde in der Praxis allerdings die Schwierigkeit einer exakten Temperierung entgegenstehen.

2. Wenn $\tau_i = \tau_0$ gesetzt wird, so wird die linke Seite von [5] null, was folglich auch für die rechte Seite gelten muß. Es ist also Ω' an der Stelle τ_0 null, was natürlich auch für das Gebiet $0 \leq \tau < \tau_0$ gilt.

Aus 1. folgt für das Iterationsverfahren, daß man nicht mehr lediglich an den durch [3] gegebenen diskreten Punkten die Funktion f bestimmen kann, sondern an beliebigen Punkten. Demnach lautet also die Auflösungsformel für die Bestimmung des f nach dem Iterationsverfahren:

$$f\left(\frac{1}{\alpha^{2n}}\tau_1\right) = 2\,\tau_1 \sum_{k=0}^{n} \frac{1}{\alpha^{2k}} \cdot \Omega'\left(\frac{1}{\alpha^{2k}}\tau_1\right). \qquad [6]$$

Dabei liegt τ_1 an irgendeiner beliebigen Stelle im kritischen Gebiet, also: $\tau_0 \leq \tau_1 \leq \frac{1}{\alpha^2}\tau_1$. Wenn man setzt $\frac{1}{\alpha^{2n}}\tau_1 = \tau$ und damit in [6] eingeht, so folgt [4], jedoch mit dem Unterschied, daß die Pawlowski-Reihe abgebrochen wird, sobald gilt:

$$\tau_0 \leq \alpha^{2k} \cdot \tau \leq \frac{1}{\alpha^2}\,\tau_0.$$

Pawlowski- und Iterations-Reihe sind daher identisch. Beim Vorliegen plastischer Substanzen ist der Reihenabbruch beim Pawlowski-Verfahren zwingend, weil die Anwendung des Radienverhältnisses α^2 innerhalb des kritischen Gebietes entfällt, Ω' für $0 \leq \tau \leq \tau_0$ null ist und sich f innerhalb des kritischen Gebietes unmittelbar aus der Ω'-Kurve ergibt.

Herrn Dr. J. Pawlowski, Leverkusen, sind wir für eine Diskussion zu Dank verpflichtet.

Schrifttum

1) F. Schultz-Grunow u. H. Weymann, Kolloid-Z. **131**, 61 (1953).

2) J. Pawlowski, Kolloid-Z. **130**, 129 (1953).

Aus dem Tokyo Institute of Technology, Meguro, Tokyo (Japan)

Temperature Dependence of Static Electricity Observed during Peeling of Polymer Films from Glass

By Yonosuke Kobatake and Yukihiko Inoue

With 2 figures

(Received August 22, 1957)

In connection with engineering applications of static electricity, there has been studied the temperature dependence of the electric charge on stripped polymer films. The generation of electricity by friction and by peeling are similar, in that they both include the mechanism of a continuously and progressively rupturing adhesion interface. However, the peeling is experimentally easier to control and more convenient to observe than is friction.

The films used were: (1) a vinyl chloride and vinyl acetate 85:15 copolymer, and (2) a polyvinylacetate and nitrocellulose 40:60 blend. They were each cast onto dried glass plates from acetone solution. After being thoroughly dried, the film was cut into rectangular chips, 10×30 mm in size, without detaching, and raised to the desired temperature in an air thermostat. The chips were peeled at this temperature, and a relative humidity of less than 45%. Charges were measured with a static electrometer of 50 $\mu\mu$F; at the humidities maintained, there was no observable leakage from the electrometer system.

The results are shown in figs. 1 and 2. Electric charge on the peeled film is plotted against temperature; each point is the average of several measurements, whose probable error is shown by the limits of the vertical line through the point. On the same plot is shown the temperature dependence of the modulus of rigidity of the material as measured by a free torsional method, and of the logarithmic decrement of the torsional oscillations. In both cases the decrease of observed charge is quite similar to the decrease of modulus with temperature, both in the small amount of change below the second order transition, and in the rapid decrease almost to zero at this transition.

Similar tendencies were also observed with other polymer-adherenst systems, i. e. polyvinylacetate-mercury, methylmethacrylate and methacrylic acid copolymer-glass, etc.

In all cases it was recognized that the failure occurred at the adhesion interface, and that the magnitude of static electricity scarcely depends on the peeling rate so long as our experiments are concerned.

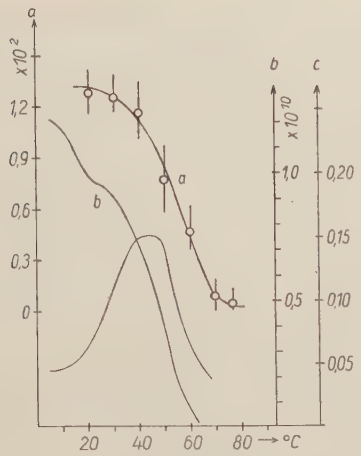


Fig. 1. Temperature dependence of electrical and mechanical properties of P.V.C. — P.V.Ac. copolymer. a) Static electricity (e.s.u./cm²), b) Modulus of rigidity (dyne/cm²) and c) Logarithmic decrement, are plotted against temperature (°C)

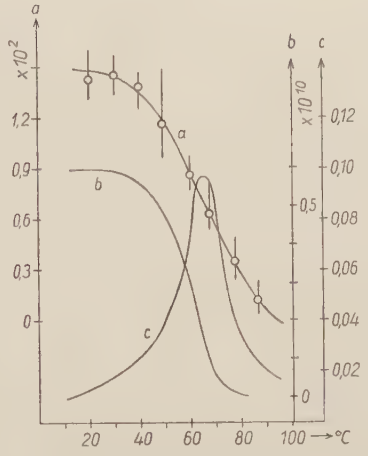


Fig. 2. Temperature dependence of electrical and mechanical properties of P.V.Ac. & Nitro-Cellulose blended films. The coordinate and notations are the same with those of fig. 1

From the above facts, it is suggested that for the generation of static electricity some immovable surface structure or orientation of polymer molecule is always necessary.

Reference

1) Y. Inoue, Polym. Chem. **10**, 140 (1953) (in Japanese).

Buchbesprechungen

Biochemie. Einführung in ihre Dynamik. Von E. Baldwin-Porthleven. Übersetzt von Olga Westphal, Otto Westphal und H. Grünewald. 356 Seiten mit 43 Abbildungen (Weinheim 1957, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 26,40.

Die 1952 in Cambridge erschienene 2. Auflage der bekannten und geschätzten Dynamic Aspects of Biochemistry liegt nunmehr auch in deutscher Übersetzung vor. Gemäß dem Untertitel, der das Buch als eine Einführung in die dynamische Betrachtungsweise biochemischer Vorgänge kennzeichnet, setzt der Autor die Kenntnisse der „chemischen Anatomie" voraus und gliedert es in zwei Teile: die „Enzyme" und den „Stoffwechsel". Mit der verblüffend lapidaren Darstellungsweise des Angelsachsen, die in der Übersetzung recht gut durchkommt, beschreibt er zunächst alle zum Verständnis ihrer Wirkungen notwendigen Eigenschaften und Wirkungsweisen der Enzyme und der Energetik der katalysierten Reaktionen. Ausführlichstes Kapitel des ersten Teiles ist das über die Oxydo-Reduktasen. Begrüßenswert ist das den Stoffwechselteil einleitende Kapitel „Methoden zur Untersuchung des intermediären Stoffwechsels", aus dem der Leser, der nicht experimentierender Biochemiker ist, erfährt, wie Einblicke in die komplizierten Lebensvorgänge gewonnen werden. In einer anderen Reihenfolge, als wir sie aus unseren Lehrbüchern der physiologischen Chemie gewohnt sind, werden nach den Verdauungs- und Resorptionsvorgängen zunächst die Stoffwechselprozesse von Proteinen und Aminosäuren, einigen Stickstoffverbindungen und Purinderivaten, dann der anaerobe und aerobe Stoffwechsel der Kohlehydrate und schließlich der Fettstoffwechsel behandelt. Jedem Kapitel folgt eine kurze Zusammenfassung seines Inhaltes, am Schluß des Buches verweist ein gutes Literaturverzeichnis an zumeist deutschsprachige Monographien aus der neuesten Zeit zur weiteren Vertiefung. Die wohltuend klar gegliederten und von Konventionalballast erfrischend freien Kapiteltexte werden durch Reaktionsschemata, Formel- und Kurvenbilder einprägsam unterstützt. Der didaktische wie der wissenschaftliche Wert dieses Buches sind gleich groß. Nach der Konzeption des Autors ist Biochemie die Lehre von den chemischen Vorgängen in allen Lebewesen dieser Erde und nicht nur der höheren Säugetiere. Der Akzent liegt einerseits auf der vergleichenden Betrachtungsweise und andererseits auf der Darstellung der Vorgänge in den lebenden Zellen und nicht allein auf der chemischen Deskription ihrer Inhaltsstoffe. Stets ist die den wirklichen Meister kennzeichnende Kunst spürbar, Fakten sparsam zu verwenden und trotzdem ein umfassendes Bild zu vermitteln.

H. M. Rauen (Münster i. W.)

ASTM Standards on Textile Materials 1956 (Textilnormen der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung). Herausgegeben von der American Society for Testing Materials. XIII, 814 Seiten mit 155 Abbildungen und 36 Tabellen (Philadelphia 1956, American Society for Testing Materials). Preis: kart. $ 6.25.

Über die Bedeutung der ASTM Standards on Textile Materials Worte zu verlieren ist überflüssig; sie dürften seit Jahren jedem Fachmann bekannt sein. Es genügt, auf die neu aufgenommenen Texte hinzuweisen, welche eine Vergrößerung der Seitenzahl von 766 auf 814 bewirkt haben: Methode der

Probenahme unter Berücksichtigung der Auswertbarkeit der Ergebnisse nach der Wahrscheinlichkeitslehre Seite 663; Bestimmung des Lintersgehaltes in Baumwolle S. 424; Festigkeitsmessungen an Baumwollfaserbündeln S. 724; Toleranzen bei Reyon- und Azetatfasergarnen S. 537 bzw. bei Garnen aus Fasergemischen S. 539; Drehprüfung in Fasergarnen S. 151 u. 154. Bei den vorgenannten Methoden bzw. Themen handelt es sich um versuchsweise festgelegte Texte, während es sich bei der auf S. 250 beschriebenen Methode der Messung der Zerreißarbeit bei Geweben nach der Methode des fallenden Pendels lediglich um einen Vorschlag handelt. In die List of Papers on Textile Materials sind folgende Arbeiten aufgenommen:

F. W. Reinhart, C. Brown, L. Boor and J. Lamb, „Evaluation of the Boor-Quartermaster Snag Tester for Coated Fabrics and Plastic Films", ASTM Bulletin No. 210, Dec. 1955. 50 Seiten.

St. Backer, „Tensile Load-Deformation Testing of Textile Structure", Symposium on Tension Testing of Non-Metallic Materials STP No. 194, 1956.

J. W. Rice, „A Suggested Method of Testing Detergents for On-Location Rug Cleaning", ASTM Bulletin No. 213, April 1956, 69 Seiten.

J. C. Smith, F. L. McCrackin und H. F. Schiefer, „The Impact Absorbing Capacity of Textile Yarns, An Informal Presentation on Various Complex Rheological Problems", welches im ASTM Bulletin erscheinen wird.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Mathematics for Electronics with Applications (Mathematische Methoden in der Elektronik und ihre Anwendungen). Von H. M. Nodelman und F. W. Smith-Brooklyn, N. Y. VIII, 391 Seiten mit 124 Abbildungen und 31 Tabellen (New York 1956, McGraw-Hill Book Co.). Preis: geb. $ 7.—.

In diesem auf einen speziellen Zweck zugeschnittenen Lehrbuch sind die mathematischen Methoden beschrieben, die bei der Lösung elektronischer Probleme auftreten; Determinanten- und Matrizenrechnung einschließlich Vierpoltheorie, Reihen sowie Differentialgleichungen mit Laplace-Transformationen.

Diese Stoffwahl war das Ergebnis einer neuartigen Anwendung der statistischen Meinungsforschung, indem die Verfasser die Häufigkeit der Anwendung der betr. mathematischen Operationen in verschiedenen elektronischen und physikalischen Fachzeitschriften feststellten.

Vorausgesetzt wird nur die Kenntnis der Differential- und Integralrechnung, da das Buch für Studenten der Elektronik- und Fernsehingenieurschulen gedacht ist. Der Verzicht auf mathematische Beweisführung der dargelegten Operationen wurde nach üblicher amerikanischer Art durch eine reichhaltige Aufgabensammlung am Ende eines jeden Kapitels (insgesamt etwa 240 Aufgaben) aufgewogen, so daß dem Leser ein gewisses Gefühl der Sicherheit in der Anwendung gegeben wird. Diese Darstellung ist zweifelsohne nicht einwandfrei, doch haben die Verfasser nicht unterlassen, durch reichhaltige Literaturangaben den Weg zu eingehenderen Studien aufzuzeigen.

Man kann sich vorstellen, daß die enge Verknüpfung der mathematischen Theorien mit ihren Anwendungen, die auch in den Beispielen neuere Entwicklungen (z. B. Transistorentechnik) berücksichtigen, die Scheu mancher Ingenieurstudenten vor mathematischen Formulierungen nehmen kann. In diesem Sinn ist der Zweck des Buches, das keine neuen Erkenntnisse vermitteln will, durchaus erreicht.

Hervorzuheben ist eine Abhandlung über Dimensionsfragen – es wird das rationalisierte MKS-System propagiert – sowie eine ausführliche Darstellung der Dimensionsanalyse, deren Nützlichkeit ebenfalls durch viele Beispiele belegt wird.

Ad. Engelter (Marburg)

Pulse and Digital Circuits (Impuls- und Zählschaltungen). Von J. Millman und H. Taub-New York. XVI, 687 Seiten mit 538 Abbildungen und 4 Tabellen (New York 1956, McGraw-Hill Book Co.). Preis: geb. $ 12.50.

Die stürmische Entwicklung der Impulstechnik innerhalb der letzten zehn Jahre gab Veranlassung zu dieser gründlichen und ausführlichen Darstellung und Analyse von Schaltungseinheiten, wie sie in neueren Anwendungsgebieten der Elektronik, z. B. Radartechnik, Rechenanlagen, Fernsehen und Impulsmeßtechnik, vorkommen.

Dabei wurde das Hauptgewicht auf ein tiefergehendes Verstehen der Vorgänge in Impuls- und Zählschaltungen gelegt. Hierbei handelt es sich im Gegensatz zu den bekannten Hoch- und Niederfrequenzgeräten (z. B. Generatoren und Verstärkern) um Elemente mit nichtlinearer Charakteristik, elektronische Schalter, Impulsformer- und Vergleichsstufen usw.

Das Buch gliedert sich in einen Abschnitt über das Verhalten von aktiven und passiven linearen Netzwerken bei Impulssteuerung, ein Kapitel über Nichtlinearitäten von Elektronenröhren und Halbleitern und ihren Einfluß auf die Wellenformübertragung, sowie eine ausführliche Beschreibung von Generatoren verschiedener in der Impulstechnik gebräuchlicher Spannungen, Multivibratoren, Sperrschwinger u. ä., die auch im einzelnen an Hand von praktischen Beispielen durchgerechnet werden. Weiter wird das Zusammenwirken der beschriebenen Elemente in verschiedenen Schaltungssystemen besprochen. Ein klar formulierter Abschnitt über physikalische Grundlagen und Anwendung von Transistoren beschließt den Text.

Besonderer Wert wurde auf Erläuterung der Wirkungsweise durch viele graphische Darstellungen des zeitlichen Verlaufes der entstehenden Impulsspannungen gelegt, die anschaulicher als mathematische Formulierungen das Wesentliche erkennen lassen. Mathematische Ableitungen gehen nicht über gewöhnliche Differentialgleichungen und ihre klassische Lösung hinaus; kompliziertere Funktionen werden in Reihen entwickelt. Eine Sammlung von über 400 Aufgaben ist zur Übung beigefügt.

Für den Elektroniker ist diese geschlossene Darstellung der sonst nur verstreut zu findenden Grundlagen der Impulselektronik sehr zu begrüßen. Obwohl das Werk als Lehrbuch gedacht ist, kann es auch als Nachschlagewerk empfohlen werden.

Ad. Engelter (Marburg)

Zählrohre und Szintillationszähler. Von H. Fünfer-München und K. Neuert-Hamburg. XII, 273 Seiten mit 173 Abbildungen (Karlsruhe 1954, Verlag G. Braun). Preis: geb. DM 29,60.

Das Buch füllt eine Lücke in der deutschen wissenschaftlichen Literatur, indem es eine möglichst vollständige und systematische Darstellung der Möglichkeit zur Messung radioaktiver Strahlung bringt. Die Messtechnik der Strahlungsintensitäten

ist maßgebend für die Entwicklung der Kernphysik und Kerntechnik, ist maßgebend für die Erkenntnisse über Höhenstrahlung und ebenso wichtig für eine quantitative Verfolgung der Strahlungswirkungen auf biologische Objekte.

Nach einem kurzem Überblick über die Entwicklung der Zählmethoden von Teilchen und Quanten werden zunächst die physikalischen Vorgänge in den Zählern und damit die verschiedenen Arten von Zählern behandelt. Der dritte Abschnitt bringt technische Einzelheiten über die Herstellung von Zählrohren, über die Auswertung der Messung mit Hilfe der Statistik, über Zusammenhänge zur Strahlungsphysik und Physik der Gasentladung, über Einheiten und Toleranzdosen. Der letzte Abschnitt ist den prinzipiellen Schaltungen gewidmet.

Die Verfasser, selbst beste Kenner und versierte Experimentalphysiker auf dem Gebiet, haben eine knappe klare und dabei doch erschöpfende Darstellung gegeben. Das Buch wird als Ratgeber bei Bearbeitung von Problemen der Strahlungsmessung vorzügliche Dienste leisten.

F. H. Müller (Marburg/Lahn)

Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe. Vorträge, gehalten auf dem 2. Plansee-Seminar „De re metallica", 19.–23. 6. 1955 in Reutte/Tirol. Herausgegeben von F. Benesovsky-Reutte. VIII, 472 Seiten mit 347 z. T. farbigen Abb. (Wien 1956, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 43,30.

Dieses Buch stellt eine Sammlung von 38 Vorträgen dar, die im Juni 1955 auf dem vom Metallwerk Plansee G.m.b.H., Reutte, Tirol veranstalteten 2. Plansee-Seminar gehalten wurden (1. Plansee-Seminar 1952). Thema der Veranstaltung waren die hochwarmfesten und korrosionsbeständigen Sinterwerkstoffe. Dementsprechend ist die Einteilung gegeben: 1. Theoretische Fragen (Diffusions-, Adsorptionsvorgänge, Zundermechanismus, Plastizität). 2. Metallische Hartstoffe (Karbide, Boride, Silizide und Sonderhartmetalle). 3. Hochschmelzende Übergangsmetalle und deren Legierungen (Cr, W, Mo, Ta, Re). 4. Werkstoffe, bestehend aus Kombinationen metallischer und nichtmetallischer Komponenten (Cermets). – Die Vorträge sind in deutscher, englischer und französischer Sprache abgedruckt und durch Tabellen und zahlreiche ausgezeichnete Abbildungen, z. B. viele und gute Gefügeaufnahmen, ergänzt. Sie lassen sich im Rahmen einer Buchbesprechung im einzelnen nicht referieren, doch werden einige der kolloidchemisch interessanten Arbeiten, vor allem des ersten Teiles mit Vorträgen von J. A. Hedvall, G. F. Hüttig, A. G. Smekal usw., im Referateteil dieser Zeitschrift besprochen werden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Behrens, D. Ohne Ortsangabe: **Denkschrift über die Lage auf dem Fachgebiet Chemie.** Unter besonderer Berücksichtigung der Universitäten und Hochschulen (Denkschriften zur Lage der Deutschen Wissenschaft, Band 1). VII, 123 Seiten mit einigen Abbildungen (Wiesbaden 1957, Franz Steiner Verlag). Ohne Preisangabe.

Dahlgren, S.-E.-Göteborg: **On the Break-Down of Thixotropic Materials.** 18 Seiten mit 8 Abbildungen (Göteborg 1955, Elanders Boktryckeri A. B.). Ohne Preisangabe.

Kortüm, G.-Tübingen: **Lehrbuch der Elektrochemie.** 2. Auflage. XIX, 564 Seiten mit 151 Abbildungen (Weinheim 1957, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 35.80.

Mackenzie, R. C. Herausgeber: **The Differential Thermal Investigation of Clays.** XII, 456 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (London 1957, Mineralogical Society). Preis: geb. £ 3.—.—.

Morrison, G. H.-New York und H. Freiser-Pittburgh: **Solvent Extraction in Analytical Chemistry.** XI, 269 Seiten mit einigen Abbildungen (New York 1957, John Wiley & Sons). Preis: geb $ 6,75.

de Vries, A. J.-Delft: **Foam Stability.** 91 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (Delft 1957, Rubber-Stichting). Ohne Preisangabe.

Referate

2. Grundwissenschaften

b) Physikalische Chemie

Glikman, S. A. u. L. A. Root (Staatliche N. G. Černyševskij-Universität Saratov). **Volumeffekte beim Verdünnen von Lösungen Hochpolymerer.** (Kolloidnyi Žurnal **18**, 523—527, 1956.)

Im Konzentrationsbereich zwischen 0,1 und 20% wurden dilatometrische Untersuchungen einer Reihe von Lösungen Hochpolymerer in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Bei vielen Systemen wird in einem engen Bereich niedriger Konzentrationen (0,2—0,4%) des Polymeren ein positiver oder negativer Volumeneffekt beobachtet, der den Verdünnungseffekt konzentrierter Lösungen der gleichen Polymeren an Größe bedeutend übertrifft. Der Unterschied der bei verschiedenen Systemen gefundenen Effekte in Größe und Vorzeichen kann auf Grund von Überlegungen über Natur und Rolle der diversen funktionellen Gruppen des Moleküls sowie ihrer möglichen charakteristischen Wechselwirkungen aufeinander und auf die Moleküle des Lösungsmittels erklärt werden. Das auffällige Erscheinen bedeutender Volumeffekte beim Verdünnen der Lösungen in einem bestimmten engen Konzentrationsbereich wird als ein Zeichen für eine sprunghafte Strukturänderung der Lösungen in jenem Konzentrationsbereich angesehen. Den großen Volumeneffekten sollten jedoch keine ebenso hohen Wärmeeffekte entsprechen, wenn die Moleküle des Polymeren in den Assoziaten so wenig dicht gepackt sind. K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Witnauer, L. P., D. A. Lutz, G. S. Sasin und R. Sasin (Eastern Regional Research Laboratory und Drexel Institute of Technology, Philadelphia, Pennsylvania). **Röntgenbeugungsuntersuchungen an Pulvern einiger Thiolester langkettiger Fettsäuren.** (J. Amer. Chem. Soc. **34**, 71–72, 1957.)

Die Benzyl-, β-Naphthyl-, n-Amyl- und n-Hexylthiolester der Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure wurden röntgenographisch nach der

Pulvermethode untersucht. Die langen Netzebenenabstände nehmen in jeder homologen Reihe mit steigender Länge der Kohlenwasserstoffkette zu. Die Kristallgitter der Benzyl- und der β-Naphthylthiolester sind aus dimolekularen Schichten, die Gitter der anderen genannten Thiolester hingegen aus monomolekularen Schichten aufgebaut. Die Kohlenwasserstoffketten stehen in jedem Fall schräg zur Schichtebene.

H. Lange (Düsseldorf)

Stockmayer, W. H., M. E. Fuller II, R. L. Cleland und J. H. Vreeland (Mass. Inst. Technol., Cambridge, Mass. USA). **Druckeinfluß auf die elektrischen Eigenschaften von polymeren Lösungen.** (Science, **125**, 751, 1957.)

Der Druckeinfluß auf Dielektrizitätskonstante und dielektrischen Verlust einer 50-(Gewichts-)%-igen Lösung von Poly-p-Chlorostyrol in Toluol im Temperaturbereich zwischen — 20 und + 30° wurde bestimmt. Bei konstantem Druck entspricht die Temperaturabhängigkeit der Frequenz maximalen Verlustes einer Aktivierungswärme von 14 kcal/Mol für den Relaxationsprozeß, während die Druckabhängigkeit bei Temperaturkonstanz auf ein „Aktivierungsvolumen" von etwa 50 cm³/Mol schließen läßt. Unter Heranziehung der Daten von Dichte und Kompressibilität lassen diese Ergebnisse eine Aktivierungsenergie von etwa 10 kcal/Mol für den Relaxationsprozeß bei konstantem Volumen vermuten. Dieser Befund wird kurz diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pollard, E. G. (Cornell Univ., USA). **Statistische Thermodynamik konzentrierter Lösungen von Polymeren mit kleinen Mischungsenergien sowie Löslichkeit und Diffusion von 5 Flüssigkeiten in Polyisobutylen.** (Diss. Abstr. **17**, 759–760, 1957; Dissertation 1956, 159 S.)

An Hand eines Modelles wird ein Ausdruck für die freie Energie eines Systems Polymer/Verdünnungsmittel in stark und mäßig konzentrierten Lösungen abgeleitet. Daraus lassen sich die allgemein interessierenden thermodynamischen Funktionen ableiten. Die Theorie wurde an experimentellen Daten über polymere Lösungen mit kleinen Mischungsenergien nachgeprüft, wobei sich sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten über Aktivität, Wärme und Entropie der Verdünnung, der Clusterbildungsfunktion und den Bedingungen für den Eintritt von Phasentrennung ergab. Ferner wurden Kinetik und Gleichgewichtsdaten für die Sorption von 5 Flüssigkeiten (Benzol, Cyclohexan, Dioxan, Tetrahydropyran und Tetrachlorkohlenstoff) durch Polyisobutylen aufgenommen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Zahn, H. und W. Lauer (Chem. Institut der Universität Heidelberg). **Über lineare Oligamide der Adipinsäure mit Hexamethylendiamin.** (Makromol. Chemie **23**, 85—118, 1957.)

Hexamethylendiamin und Adipinsäure können drei Reihen linearer polymerhomologer Verbindungen bilden.

1. Diamine mit endständigem Hexamethylendiamin,

2. Dicarbonsäuren mit endständiger Adipinsäure und

3. Aminosäuren, in denen sowohl Hexamethylendiamin als auch Adipinsäure endständig sind.

Von den Oligomeren nach 1. und 2. wurden jeweils die ersten drei, von den Aminosäuren das mono-, di- und tetramere Glied hergestellt.

Die Oligomeren wurden durch schrittweisen Aufbau, nach dem Kernschen Duplikationsverfahren, durch Aminolyse von Adipinsäuremono- oder -diestern, aus Schmelzen geeigneter Verbindungen, oder durch Partialhydrolyse von Nylon hergestellt.

Die relativ niedrigmolekularen Oligamide entsprechen hinsichtlich Schmelzpunkt, Röntgenogramm und Infrarotspektrum weitgehend dem hochpolymeren Nylon.

A. Giller (Wiesbaden)

f) Biologie und Medizin

Guild, W. R. und R. P. van Tübergen (Dept. of Biophys., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Wärmeinaktivierung von Katalase in Deuteriumoxyd.** (Science **125**, 939, 1957.)

Die Kinetik der Wärmeinaktivierung von Katalase in H_2O und D_2O wurde in einem weiten Temperaturbereich untersucht. Die Ergebnisse zeigen beträchtliche Unterschiede im Verhalten, sowohl hinsichtlich Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie. Beide liegen bei Erwärmung in D_2O höher. Es gelang nicht, den Mechanismus der Wärmeinaktivierung von Enzymen zu klären, aber alle Beobachtungen weisen darauf hin, daß ein enger Zusammenhang zur Denaturierung besteht. Die hier beobachteten hohen Werte für Energie und Entropie der Aktivierung sind typisch für einen Prozeß, bei dem eine Reihe von schwachen Wasserstoffbindungen zwischen den Ketten gelöst wird, was eine starke Entropieänderung zur Folge hat, da das Molekül dabei ungeordneter wird. Es ist anzunehmen, daß Deuteriumbrücken etwas stärker sind als Wasserstoffbindungen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Waser, P. G. (Pharmakologische Abteilung der Universität Zürich, Schweiz). **Änderungen im thixotropen Verhalten von Actomyosin-Lösungen, ausgelöst durch Herzglycoside.** (Science **125**, 739, 1957.)

Es wurde experimentell durch Viskositätsmessungen etc. nachgewiesen, daß herzaktive Glycoside die Thixotropie von Actomyosinlösungen verringern, während sie durch biologisch inaktive Glycoside verstärkt wird. Aus diesen Befunden, wie auch einigen weiteren experimentellen Beobachtungen wird geschlossen, daß Herzglycoside direkt auf Actomyosin innerhalb der Zelle und nicht nur innerhalb der Zellmembran einwirken, wie bisher angenommen wurde. Die Unterschiede in der Aktivität und Thixotropie zwischen nativen und mit 22 verschiedenen Glycosiden behandelten Actomyosinlösungen wird durch ein Diagramm verdeutlicht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stevens, K. M. und J. M. McKenna (Dept. of Virology, Merck Sharp & Dohme Res. Labs., West Point, Penn., USA). **Antikörper-Produktion in einem ausgesprochenen in „vitro"-System.** (Nature **179**, 870—871, 1957.)

Obwohl eine statistische Analyse nur eine Wahrscheinlichkeit von 1 : 1000 ergab, gelang Bildung von Antikörpern in sämtlichen Fällen in einem System, das lediglich „in vitro" inkubiert wurde. Hierbei kam das Lipopolysaccharid Endotoxin aus GRAM-negativen Bakterien zum Einsatz, dessen Vervielfachungseigenschaften für die Antikörperproduktion zu Proteinantigenen bereits länger be-

kannt ist. Als Protein wurde γ-Globulin vom Rind verwendet. Einzelheiten der Versuche werden beschrieben und die Ergebnisse vorgelegt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frey-Wyssling, A. (Schweizer Bundesanstalt für Technologie, Zürich, Schweiz). **Makromoleküle in der Zellstruktur.** (Nature **179**, 941—943, 1957.)
Sammelreferat über das Auftreten von Makromolekülen in den Zellwänden von Pflanzen, in den Chloroplasten und im Cytoplasma, unter besonderer Berücksichtigung elektronenmikroskopischer Ergebnisse. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pavlovskaja, T. E. u. A. G. Pasynskij (A.N. Bakh-Institut für Biochemie d. Akad. d. Wissensch. Moskau). **Die Abwehrwirkung einiger Stoffe bei Bestrahlung von Proteinlösungen.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 583—588, 1956.)
Eine direkte chemische Bestimmung von Sulfhydrylgruppen in Eieralbumin bei Röntgen- und UV-Bestrahlung des Eiweißes wurde in rein wäßrigen Lösungen und in Gegenwart bestimmter organischer Stoffe ausgeführt. Cystein und Ascorbinsäure schützen die Sulfhydrylgruppen des Eiweißes wirksam vor der Oxydation bei Bestrahlung, wogegen Thioharnstoff diese Eigenschaft nicht zeigt. Die Ionenausbeute der Oxydationsreaktion von SH-Gruppen im Eiweiß bei Röntgenbestrahlung und die Quantenausbeute dieser Reaktion (gleich $2 \cdot 10^{-3}$) bei UV-Bestrahlung wurden bestimmt. Das Verhältnis des Konzentrations- und des chemischen Faktors in der Schutzwirkung auf das Eiweiß wurde bei verschiedenen organischen Stoffen bestimmt (Cystein, organische Säuren). Am Beispiel der Systeme Katalase-Brenztraubensäure und Glukose-Methylenblau wurde die Relativität des Begriffes der Schutzwirkung dargelegt und die Möglichkeit gezeigt, unter bestimmten Bedingungen die Schutzwirkung der Stoffe aufeinander umzukehren. K. Bloss (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Awni, A. H. (Virginia Polytechnic Inst., USA). **Einfluß des Azetylierungsgrades auf die mechanischen Eigenschaften von Zelluloseazetat-Filmen.** (Diss. Abstr. **17**, 752–753, 1957; Dissertation 1956, 116 S.)
Es wurde am Beispiele von 4 Filmen aus Celluloseproben, die zwar den gleichen Polymerisationsgrad hatten, aber in verschiedenem Maße azetyliert waren, festgestellt, daß der Azetylierungsgrad keinen meßbaren Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften eines Filmes zeigt. Die Ursachen für diese Erscheinung werden diskutiert. Am wahrscheinlichsten erscheint dem Autor, daß die Polymerisationsgrade der verschiedenen Fraktionen so hoch sind, daß auch die Kohäsionskräfte zwischen den Ketten groß sind. Während der mechanischen Prüfung der Filme tritt in allen Fällen ein Zerreißen der Ketten ein, weshalb sämtliche Fraktionen die gleichen mechanischen Eigenschaften zeigen müssen, unabhängig von der Stärke der Azetylierung. U. a. wurde auch festgestellt, daß sich der Polymerisationsgrad einer einheitlichen Fraktion nach der Lichtstreuungsmethode in gleicher Höhe ergibt wie aus der Kupferäthylendiamin-Viskosität.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fišer, I. Z. und B. V. Bokut' (Weißrussische staatliche V. I. Lenin-Universität Minsk). **Die Oberflächenschicht einer eindimensionalen Flüssigkeit.** (Žurnal fis. chim. **31**, 200—204, 1957.)
Mit exakten statistischen Methoden wurde die Verteilung der Mikrodichte in der Übergangsschicht an einer idealen Wand für eine eindimensionale Flüssigkeit bestimmt. Das Ergebnis hängt von der Art der zwischenmolekularen Kräfte und ebenso von Temperatur und Druck ab. Ein vereinfachtes Modell der Übergangsschicht als ein System fester, einander nicht beeinflussender Kugeln mit einem zwischenmolekularen Potential in Form eines rechteckigen Potentialtopfes wurde numerisch durchgerechnet und graphisch dargestellt. Die Mikrodichteverhältnisse in der die Wand berührenden Schicht zeigen die gleichen Merkmale, wie man sie für die Übergangsschicht einer freien Grenze Flüssigkeit-Gas im realen, dreidimensionalen Fall erwarten würde. K. Bloss (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Few, A. V. (Dept. of Colloid Science, Free School Lane, Cambridge, England). **Eigenschaften monomolekularer Oberflächenfilme aus zyklischen Dekapeptiden (Tyrocidin und Gramicidin S) an der Luft-Wasser-Grenzfläche.** (Trans. Far. Soc. **53**, 848–859, 1957.)
In einem Langmuir-Trog wurden die monomolekularen Oberflächenfilme von Tyrocidin A und B und von Gramicidin SA und B untersucht, um Aufschluß über die Konfiguration der an der Luft-Wasser-Grenzfläche adsorbierten Polypeptide zu erhalten. Die aus den Oberflächen-Dipolmomenten gefolgerte Orientierung der Seitenketten läßt vermuten, daß die strukturellen Unterschiede zwischen Gramicidin SA und B in nichtpolaren Bereichen des Moleküls zu suchen sind. Aus den Oberflächenpotentialen wurden die Dissoziationskonstanten der primären Aminogruppen berechnet. Die Abweichungen der gemessenen Oberflächenpotential-p_H-Kurven von den nach der Henderson-Gleichung berechneten werden auf Unterschiede zwischen Oberflächen- und Trog-p_H zurückgeführt.
J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Sanin, P. I., N. V. Melent'eva und Ju. M. Zelenova (Erdölinstitut der Akad. d. Wissenschaften Moskau). **Die Adsorption von oberflächenaktiven Stoffen (Depressoren) an Paraffin.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 745—747, 1956.)
Am Beispiel von Alkylphenolen wurde gezeigt, daß die Depressoren sich als oberflächenaktive Stoffe erweisen, die an aus Kohlenwasserstofflösungen auskristallisierendem Paraffin adsorbiert werden können. Die Menge des am Paraffin adsorbierten Depressors ist eine typische isotherme Adsorptionsfunktion der im Gleichgewicht befindlichen Konzentration in der Lösung.
K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Beckett, A. H. u. P. Anderson (Chelsea School of Pharmacy, Chelsea Polytechnic Manresa Road, London SW 3, England). **Eine Bestimmungsmethode für die Konfiguration organischer Moleküle unter Verwendung von „stereoselektiven Adsorbentien".** (Nature **179**, 1074—1075, 1957.)
Die Herstellung eines „stereo-selektiven" Adsorbens aus Silica-Gel und Chinin wird beschrieben, das sich zur Strukturidentifikation von Stereoisomeren eignet. Chinin fungiert hierbei als Standard

bekannter Konfiguration. Ein solch „stereo-selektives" Adsorbens zeigt ein größeres Adsorptionsvermögen für die Isomeren des gleichen Konfigurationssinnes wie der Standard als für die zugehörigen Stereoisomeren, vorausgesetzt, daß ihre Struktur nicht allzusehr von der des Standards abweicht. Die Leistungsfähigkeit der Methode wurde am Beispiele der bevorzugten Adsorption von Chinidin und Cinchonin an einem Chinidin-selektiven Adsorbens gegenüber ihren zugehörigen Stereoisomeren Chinin und Cinchonidin demonstriert. Es gelang, wirksame stereo-selektive Adsorbentien für optische und geometrische Isomeren bei verschiedenen Verbindungsklassen, wie z. B. Alkaloiden, herzustellen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Deacon, R. F. (Research Laboratory on the Physics and Chemistry of Surfaces, Dept. of Physical Chemistry, University of Cambridge). **Benetzung und Mischung an Oberflächenphasen.** (Trans. Faraday Soc. **53**, 1014—1019, 1957.)

Bei der Benetzung einer kondensierten Phase durch eine Flüssigkeit spielen die molekularen Wechselwirkungen innerhalb jeder der beiden Phasen und zwischen ihnen eine Rolle. Da die gleichen Wechselwirkungen auch für die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten maßgebend sind, wird unter Anknüpfung an die Theorie der Mischbarkeit die kritische Benetzungstemperatur berechnet und eine Gleichung für den Randwinkel als Funktion der Kohäsionsenergiedichte abgeleitet. Experimentelle Ergebnisse anderer Autoren über die Benetzung oleophober monomolekularer Schichten durch reine n-Paraffine stehen in Übereinstimmung mit den theoretischen Beziehungen für die kritische Benetzungstemperatur und den Randwinkel.

H. Lange (Düsseldorf)

Slowinski, E. J. jr., E. E. Gates und Ch. E. Warring (Chemistry Department, University of Connecticut, Storrs, Conn.). **Der Einfluß des Druckes auf die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten.** (J. Phys. Chem. **61**, 808—810, 1957.)

Die Oberflächenspannung γ von Wasser und von Hexan unter verschiedenen Gasen als Funktion des Druckes P bis zu etwa 100 atm wurde gemessen. Die Gase waren He, H_2, N_2, CH_4, C_2H_6 und CO_2. Während He keinen Einfluß auf γ hat, nimmt γ bei allen anderen Gasen annähernd linear mit P ab. $-d\gamma/dP$ ist um so größer, je höher die kritische Temperatur des Gases ist, hat jedoch für Wasser und für Hexan bei jedem Gas ungefähr den gleichen Wert. Aus dem linearen Abfall wird geschlossen, daß für die Gase an der Flüssigkeitsoberfläche eine annähernd lineare Adsorptionsisotherme gilt.

H. Lange (Düsseldorf)

Good, R. J. (Convair Scientific Research Laboratory, San Diego, California). **Oberflächenentropie und Oberflächenorientierung polarer Flüssigkeiten.** (J. Phys. Chem. **61**, 810—813, 1957.)

Eine Orientierung der Moleküle in der Flüssigkeitsoberfläche sollte sich in einer Verminderung der Oberflächenentropie bemerkbar machen. Zur Nachprüfung wurde für eine große Zahl organischer und anorganischer Flüssigkeiten mit annähernd sphärischem Molekülbau die molare Oberflächentropie σA (σ = spez. Oberflächentropie, A = molare Oberfläche) aus bekannten Daten für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung und für die Dichte berechnet. Die Flüssigkeiten wurden in drei Gruppen eingeteilt, und zwar in unpolare, polare ohne H-Brücken und polare mit H-Brücken. Die beiden ersten Gruppen ergaben ungefähr den gleichen Mittelwert für σA, nämlich 24 Joule grad^{-1} mol^{-1}, der als „normal" angesehen wird. Die dritte Gruppe hat erheblich kleinere Werte. Für diejenigen Verbindungen dieser Gruppe, bei denen ein zusätzlicher orientierender Einfluß durch lange Alkylketten ausgeschlossen ist, beträgt σA im Mittel 10,8 Joule grad^{-1} mol^{-1}. Die Differenz zwischen beiden Werten ist 2,3 mal so groß wie die Verminderung von σA, die durch vollständige Orientierung einer Molekülschicht an der Oberfläche zu erwarten wäre. Daraus wird geschlossen, daß auch in der dritten Molekülschicht noch eine gewisse Orientierung herrscht. Bei einigen Verbindungen, bei denen H-Brückenbindungen zu erwarten wären, bleibt die Verminderung von σA aus. Das kann an einer sterischen Behinderung oder auch, wie z. B. beim o-Hydroxybenzaldehyd, an einer internen H-Brückenbindung liegen. Bei den aliphatischen Nitrilen, die einen niedrigen Wert von σA zeigen, wird die Möglichkeit von H-Brücken zwischen den an das α-ständige C-Atom gebundenen H-Atomen und den N-Atomen diskutiert.

H. Lange (Düsseldorf)

Jelovič, S. Ju. und L. G. Kuz'mina (Inst. für Physikal. Chemie d. Akad. d. Wissensch., Moskau). **Untersuchung der Umkehrung von Adsorptionsreihenfolgen im Gebiet kleinster Konzentrationen mit Hilfe markierter Atome.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 268–275, 1956.)

Unter Verwendung der Radioisotope Cs^{137}, Sr^{89} und Ce^{141} in extrem kleinen Konzentrationen wurde deren Adsorption und die Dynamik der Elution durch HCl verschiedener Konzentration untersucht. Bei verschiedenen Kationenaustauschern kann man beim Eluieren verschiedenwertiger Ionen durch Verändern des Säuregrades der eluierenden Lösung die Wanderungsordnung in der chromatographischen Säule ändern. Über diese Erscheinung wird eine Theorie aufgestellt und gezeigt, daß diese mit den experimentellen Befunden sehr gut im Einklang steht. Die Nikol'skij-Gleichung beschreibt das Ionenaustausch-Gleichgewicht am allergenauesten. Austauscher: Wofatit KS und Wofatit P, Espatit CM-12.

Nikol'skij-Formel:

$$\frac{q_{H^+}}{\frac{1}{z}} = K_1 \cdot \frac{a_{H^+}}{\frac{1}{z}} .$$
$$q_{Me^+} \qquad\qquad a_{Me^+}$$

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Fedosov, A. I. (Staatliches Pädagogisches Institut Čitinsk). **Der Einfluß oberflächenaktiver Stoffe auf die Bewegung von Tropfen in Flüssigkeiten.** (Žurnal fis. chim. **30**, 223–227, 1956.)

Die seit 1911 bekannten Arbeiten zur theoretischen Erfassung der Beweglichkeit von Tropfen und Bläschen in Flüssigkeiten werden zusammengestellt und darauf Betrachtungen der Diffusion eines gelösten Stoffes zum bewegten Tropfen und der Bewegungshemmung eines Tropfens durch einen oberflächenaktiven Stoff aufgebaut. Anlaß dazu gab die altbekannte Beobachtung, daß die Sinkgeschwindigkeit unstarrer Partikel etwa anderthalbmal größer sein kann als die gleich dichter starrer Kugeln, und die Dämpfwirkung oberflächenaktiver Stoffe auf Kapillarwellen.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Mokrušin, S. G. und K. G. Potaskujev (Uraler S. M. Kirov-Polytechnikum, Sverdlovsk). **Experimentelle Untersuchungen laminarer Systeme. 22. Koagulation kolloider Teilchen an einer Grenzfläche Flüssigkeit-Gas.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 215 bis 218, 1956.)

Das Einblasen von Luft in eine kolloidale Lösung unter Gasemulsions- und Schaumbildung führt dazu, daß sich Luftbläschen an den Kolloidteilchen festsetzen und diese mit aus der Lösung nehmen. Bei Zusatz von 1%iger Gelatinelösung kann man die Kolloidteilchen vollständig aus den Solen ausziehen. Übermäßiger Gelatinezusatz erniedrigt die Geschwindigkeit und den Grad der Abscheidung der dispersen Phase. Die optimale Wirkung lag bei 1 ml 1%iger Gelatinelösung auf 50 ml Kolloidlösung (Sulfide von Cd, Sb, Cu, Pb, Hg und Eisenoxydhydrat). K. Bloss (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Grahame, D. C. (Moore Laboratory of Chemistry, Amherst, Mass. USA). **Kapazität der elektrischen Doppelschicht zwischen Quecksilber und wäßriger Natriumfluoridlösung. II. Einfluß von Temperatur und Konzentration.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 2093–98, 1957.)

Nach der bereits in einer früheren Veröffentlichung beschriebenen Methode wurden die Kapazitätsunterschiede in der elektrischen Doppelschicht zwischen Quecksilber und wäßriger Natriumfluoridlösung gemessen. Die Ergebnisse führten zur Aufstellung einer neuen Theorie, wonach der Kapazitätsanstieg auf der anodischen Seite des Elektrokapillaritätsmaximums auf Elektrostriktion zurückzuführen ist. Der „Buckel" wird der Bildung einer pseudokristallinen, halbstarren Schicht zugeschrieben, welche von Anionen nur schwierig, aber ohne Aktivierungsenergie passiert werden kann. Der große Unterschied zwischen dem Dielektrizitätskoeffizienten der die innere Schicht bildenden Substanz und dem reinen Wassers wird damit erklärt, daß die Lösungsmittelmoleküle in nächster Nähe des Metalls, verglichen mit denen im Inneren der Lösung, sich nie im Zustande freier Rotation befinden. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Saini, G. und L. Trossarelli (Istituto Chimico Università, Torino, Italien). **Lichtstreuung von Polyphosphaten mit hohem Molekulargewicht.** (J. Polymer Sci. **23**, 563–574, 1957.)

Lichtstreuung und Viskosität von Lithiumpolyphosphat mit einem Partikelgewicht von etwa $1{,}0 \times 10^6$ wurden im Konzentrationsbereich zwischen 0,025 m und 0,4 m bestimmt. Das Präparat gewann man durch Ionenaustausch (Dowex 50) aus dem Kurrolschen Kaliumsalz, wobei sich dann die hochmolekulare Fraktion in der alkoholischen Lösung des Kurrolschen Lithiumsalzes durch Zugabe von LiCl niederschlug. Die Wurzel aus dem mittleren Abstandsquadrat der Kettenenden wurde durch Bestimmung der Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung ermittelt; ihr Betrag nimmt mit sinkender Ionenstärke μ zu. Im untersuchten Bereich der Ionenstärken gilt die Gleichung von Fox-Flory. Bei $\mu \approx 0{,}4$ verschwindet der 2. Virialkoeffizient. Die Abhängigkeit von Ausdehnungs- und 2. Virialkoeffizienten von der Ionenstärke wird diskutiert an Hand der vorherrschenden Theorien über das Verhalten der Polyelektrolyte.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Allgén, L.-G. und S. Roswall (Chem. Dept., Karolinska Inst., Stockholm, Schweden). **Eine dielektrische Untersuchung von Natriumalginat in wäßriger Lösung.** (J. Polymer Sci. **23**, 635–650, 1957.)

Das dielektrische Verhalten von Proben von Natriumalginat wurde in wäßriger Lösung bei niedriger Konzentration untersucht. Dabei wurden der Einfluß auf das dielektrische Inkrement, die Dispersion der Konzentration von Polyionen und Gegenionen, isoionische Verdünnung, Polymerisationsgrad und Neutralisationsgrad von Polyionen, sowie die dielektrische Konstante des Lösungsmittels experimentell verfolgt. Die qualitative Deutung der Daten in Übereinstimmung mit den gegenwärtig vorherrschenden Theorien über Polyelektrolyte von Maxwell-Wagner bzw. Debye-Falkenhagen wird diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Osipow, L., S. Birsan und F. D. Snell (Foster D. Snell Inc., New York). **Stabilität von Emulsionen.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **34**, 34–38, 1957.)

Die Betrachtungen gehen von der Annahme aus, daß bei der Koaleszenz zweier Emulsionstropfen ein Teil des durch Adsorption des Emulgators gebildeten Grenzflächenfilms durch Desorption entfernt werden muß. Dadurch kommt eine Energieschwelle zustande, die bei ionogenen Emulgatoren gleich der freien Energie der elektrischen Doppelschicht gesetzt wird. Von dieser Vorstellung ausgehend, wird abgeleitet, daß der Logarithmus der Emulsionsstabilität proportional $(C/C_0)^{1/2}$ ist, wobei C die Konzentration und C_0 die kritische Mizellbildungskonzentration des Emulgators ist. Diese Beziehung wird durch Messung der Stabilität von Emulsionen und von einzelnen Tropfen von Tetradekan in wäßrigen Lösungen einer homologen Reihe von Natriumalkylsulfaten experimentell bestätigt. H. Lange (Düsseldorf)

Natanson, È. M. und N. N. Kozaček (Inst. f. Allgemeine und Anorganische Chemie d. Akad. d. Wissensch. der Ukrainischen SSR, Labor. f. Kolloidch. Kiev). **Die Beständigkeit von Metallsolen in Gegenwart hochmolekularer Verbindungen.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 724–730, 1956.)

Die Eigenschaften kautschukstabilisierter Eisensole in Xylol und mit Alkalihydrolyse-Produkten von Agar-Agar stabilisierter Platin-Hydrosole wurden untersucht. Die Metallsole besitzen anomale Viskosität und eine Grenz-Schubspannung, was sich in größter Beständigkeit äußert. Verschiedene hochdisperse Metallphasen zeigen in solchen Lösungen hochpolymerer Verbindungen ein plötzliches Entstehen oder ein erhebliches Ansteigen einer anomalen Viskosität und einer Grenz-Schubspannung, was darauf hindeutet, daß die kolloiden Metallteilchen an der Bildung der inneren Struktur der beständigen Sole beteiligt sind. Im Falle kleiner Kautschukkonzentrationen im Eisensol spielt das quantitative Verhältnis zwischen der dispersen Metallphase und der hochmolekularen Verbindung eine ausschlaggebende Rolle. Bei großen Werten

dieses Verhältnisses ist das Sol gewöhnlich wenig beständig, und der Kautschuk spielt dann die Rolle eines Sensibilisators (Instabilisators). Die angegebenen Versuchsergebnisse bestätigen die Überlegungen zur Frage des Mechanismus der Beständigkeitsänderung von Metallsolen in Gegenwart bestimmter hochmolekularer Verbindungen und haben ein gewisses Interesse für die allgemeine Theorie der Beständigkeit lyophober Sole.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Fradkina, È. M. und S. F. Khmunin (S. Ordžonikidze-Institut für Luftfahrt Moskau und M. V. Lomonosov-Institut für chemische Feintechnologie). **Die zeitliche Abhängigkeit der DK von Emulsionen.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 604–608, 1956.)

Die zeitliche Abhängigkeit der DK von Erdöl-Emulsionen wurde mit Hilfe eines pulsierenden Verfahrens bei $\lambda = 300\mu$ und in Hochfrequenzfeldern nach einem zweiten Verfahren von Drude untersucht. Man stellt sich vor, daß die zeitliche Änderung der DK bei nicht allzuhohen Frequenzen mit der Ausbildung von Tröpfchenketten zusammenhängt und, wenn unter der Hochfrequenzwirkung die Ausbildung von Ketten schwieriger wird, mit der Abscheidung makroskopischer Tropfen.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Dvoreckaja, R. M. (Azerbajdžanisches Industrieinstitut, gen. Azizbekov-Inst.). **Phasenumkehrung bei Emulsionen.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 263–267, 1956.)

Die Phasenumkehrung in Emulsionen bei Gegenwart von Elektrolyten erklärt sich durch das Auftreten von hochschmelzenden festen Seifenteilchen in der Ölphase. Eine Wasser-in-Öl-Emulsion bildet sich nur in Gegenwart von festen, grobdispersen Seifen. Seifen, die in einer der Phasen gelöst sind, haben keinen Einfluß auf den gebildeten Emulsionstyp. Bei der Untersuchung des Einflusses von Elektrolyten in einem Plastikzylinder läßt sich die Erscheinung der Phasenumkehrung nicht feststellen, da sich in diesem Fall in Gegenwart wie in Abwesenheit von Elektrolyten Emulsionen dieses oder jenes Typs bilden.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Kučer, R. V. und M. A. Kovbuz (Staatliche Ivan-Franko-Universität Lemberg [Lvov], Lehrstuhl für Physikal. und Kolloidchemie). **Untersuchung der Kolloideigenschaften einiger Sulfoseifenlösungen.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 193–198, 1956.)

Mit Hilfe der Lichtstreuung und der Löslichkeitsbeeinflussung wurde die kritische Mizellbildungskonzentration von Dihexyl- und Dioctylestern der Sulfobernsteinsäure und Methylen-dinaphthyl-disulfonsäure untersucht. Die Berechnung der Assoziationsenergie aus diesen Daten führt zu den gleichen Ergebnissen wie die Ausdeutung der latenten Verdampfungswärmen. Das spricht für die Richtigkeit der thermodynamischen Näherungsbetrachtungen zur Erklärung der Mizellbildung in wäßrigen Seifenlösungen. Die Berechnung der Polydispersität der untersuchten Seifen aus den experimentell gefundenen Mizellierungsstufen zeigt, daß – besonders bei geringer Konzentration – keine bedeutende Polydispersität vorliegt. Bei geringen Konzentrationen behalten die Sulfoseifenmizellen nahezu Kugelform, was auch aus den durch Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erhaltenen Dissymmetriefaktoren hervorgeht. Die Ergebnisse der Löslichkeitsbeeinflussung (Sudan III) von Lejkanol, Aerosol MA und Aerosol OT stimmen mit den Ergebnissen der Mizellgewichtsbestimmung überein.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Gershman, J. W. (Colgate-Palmolive Co., Jersey City, New Jersey). **Physikalisch-chemische Eigenschaften der Lösungen von langkettigen p-Alkylbenzolsulfonaten.** (J. Phys. Chem. **61**, 581–584, 1957.)

An mehreren Natrium-p-(1-Methylalkyl)-Benzolsulfonaten sowie an einzelnen Natrium-p-Alkylbenzolsulfonaten mit unverzweigter Alkylkette wurde die Löslichkeit als Funktion der Temperatur, ferner die Oberflächenspannung und die elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Konzentration gemessen. Aus den erhaltenen Kurven wurden die Krafft-Temperaturen und die kritischen Mizellbildungskonzentrationen (C.M.C.) ermittelt. Die Oberflächenspannung sowie die C.M.C. werden durch Hinzufügen einer Methylgruppe zu einer gegebenen Verbindung herabgesetzt. Versuche mit Schaumlamellen zeigen, daß einzelne der untersuchten Verbindungen langsam auslaufende Lamellen ergeben, im Gegensatz zu früheren Ergebnissen mit technischen Alkylbenzolsulfonaten.

H. Lange (Düsseldorf)

Goddard, E. D., C. A. J. Hoeve und G. C. Benson (Division of Pure Chemistry, National Research Laboratories, Ottawa, Canada). **Mizellbildungswärme von Paraffinkettensalzen in Wasser.** (J. Phys. Chem. **61**, 593–598, 1957.)

Verdünnungswärmen wäßriger Lösungen von Na-Oktylsulfat, Na-Decylsulfat und K-Oktanoat wurden kalorimetrisch gemessen. Die Anfangskonzentration m' war dabei immer höher als die kritische Mizellbildungskonzentration C.M.C. Wird die molare Verdünnungswärme für gegebenes m' als Funktion der Endkonzentration m aufgetragen, so erhält man immer eine Änderung des Anstieges der Kurve im Bereich um die C.M.C. Aus dieser Änderung kann die molare Mizellbildungswärme angenähert berechnet werden. Sie hat in allen Fällen einen kleinen positiven Wert. Dieser Befund steht in qualitativer Übereinstimmung mit einer theoretischen Abschätzung, bei der die elektrischen Effekte vernachlässigt werden und neben der Grenzflächenenergie der Mizellen nur die Energieänderung für den Übergang einzelner von Wasser umgebenen Kohlenwasserstoffketten in flüssigen Kohlenwasserstoff in Rechnung gesetzt wird. Für die Größe dieser Energieänderung und damit auch für die Mizellbildungswärme wird als wesentlich angesehen, daß die eine Paraffinkette unmittelbar umgebenden Wassermoleküle eine Anordnung annehmen, die der Eisstruktur angenähert ist.

H. Lange (Düsseldorf)

Kashiwagi, M. (Mitsuwa Chem. Lab., Marumiya Co., Ltd., Tokyo, Japan). **Zusammenhang zwischen Schaumbildungseigenschaften und Struktur von grenzflächenaktiven Lösungen. (Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration von Natriumdodecylsulfat durch Messung des Schaumbildungsvermögens.)** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 193–194, 1957.)

Die Methode von Ross-Miles (Oil and Soap **18**, 99, 1941) zur Messung der Schaumeigenschaften von Detergentienlösungen eignet sich zur Untersuchung der Struktur einer Lösung von grenz-

flächenaktiven Agenzien. Die kritische Mizellenkonzentration einer wäßrigen Natriumdodecylsulfatlösung wurde bestimmt, wobei die Werte gut mit solchen auf anderen Wegen ermittelten übereinstimmten. Die gleiche Methode wurde auch auf andere grenzflächenaktive Substanzen, einschließlich Seifen, angewandt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kushner, L. M. und R. A. Parker (National Bureau of Standards, Washington, D. C.). **Über die geringen Geschwindigkeiten der Gleichgewichtseinstellung bei Dialyseversuchen mit ionogenen oberflächenaktiven Stoffen.** (J. Phys. Chem. **61**, 822–824, 1957.)

Die Tatsache, daß bei der Dialyse von Paraffinkettensalzen, insbesondere in mizellaren Lösungen, unter gewissen Umständen die Gleichgewichtseinstellung sehr langsam erfolgt (s. Klevens und Carr, Ref. Kolloid-Z. **151**, 88, 1957), wird damit erklärt, daß die Membran durch Adsorption der langkettigen Ionen deren Ladung annimmt, wodurch die Aktivierungsenergie für die Diffusion gleichartiger nichtadsorbierter Ionen durch die Membran hindurch erhöht wird. Die hierdurch bedingte Selektivität konnte experimentell durch Messungen von Konzentrationspotentialen mit Dodecyltrimethylammoniumchlorid unter Zwischenschaltung einer Cellophanmembran nachgewiesen werden.

H. Lange (Düsseldorf)

Hoyer, H. W. und A. Greenfield (Hunter College, New York 21, N. Y.). **Die kritischen Mizellbildungskonzentrationen von Decyl-, Dodecyl- und Tetradecylaminhydrochlorid.** (J. Phys. Chem. **61**, 818–819, 1957.)

Nach der Leitfähigkeitsmethode ergeben sich für die kritische Mizellbildungskonzentration bei 25° folgende Werte (in Mol/l): 0,0540 für die Decyl-, 0,0138 für die Dodecyl- und 0,0028 für die Tetradecylverbindung. Für die Dodecylverbindung wird ferner 0,0145 bei 18° und 0,0133 bei 35° angegeben.

H. Lange (Düsseldorf)

Hoyer, H. W. und A. Greenfield (Hunter College, New York 21, N. Y.). **Die elektrophoretische Beweglichkeit der Mizellen von Decyl-, Dodecyl- und Tetradecylaminhydrochlorid.** (J. Phys. Chem. **61**, 735–738, 1957.)

Die Messungen der elektrophoretischen Beweglichkeit μ der Mizellen erfolgte nach einer früher beschriebenen Methode. Es wurde der Einfluß der Ionenstärke (durch zugesetztes NaCl eingestellt) und der Temperatur untersucht. Mit steigender Ionenstärke zeigt μ einen starken Abfall. Bei gegebener Ionenstärke werden annähernd die gleichen Werte für μ gefunden wie früher für Na-Dodecylsulfat und K-Laurat. Ferner ist μ bei gleicher Ionenstärke unabhängig von der Größe der Alkylkette. Der Einfluß der Temperatur auf μ entspricht zwischen 18 und 35° der Änderung der Fluidität des Wassers. Um den Einfluß der Ionenstärke auf μ richtig zu deuten, muß man die Ladung der Mizelle als auf einzelne Zentren, nämlich die ionisierten Gruppen, an der Oberfläche lokalisiert betrachten, wobei die den einzelnen Gruppen zugehörigen Ionenwolken sich je nach der Ionenstärke in mehr oder weniger großem Maße überschneiden.

H. Lange (Düsseldorf)

e) Gele

Nejman, R. È. (Staatsuniversität Voronež, Chemische Fakultät). **Besonderheiten bei der Wärmeausdehnung von Gelen und Lösungen Hochpolymerer.** (Kolloidnyj Žurnal 18, 731–734, 1956.)

Die langsame Einstellung des Volumens eines Gelatinegels beim Übergang von einer Temperatur auf eine andere stellt eine typische Relaxationserscheinung dar. Die Gelbildung ist nicht die Ursache dieser Erscheinung, denn sie kommt sowohl bei Gelatinegelen als auch bei Gelatinelösungen vor. Gleichzeitig führt die Gelbildung, wie in früheren Arbeiten gezeigt wurde, zu einer Änderung des molekularen Mechanismus der temperaturabhängigen Volumrelaxation. Die gewonnenen Daten erklären die Ergebnisse der Arbeiten von Heymann, Taft und Malm richtig. Schaltet man die temperaturabhängige Volumrelaxation aus, dann kann man zeigen, daß die Gelbildung nicht von Volumeffekten begleitet ist.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Ivanova-Čumakova, L. V., P. A. Rebinder und G. I. Krus (Inst. f. Physikalische Chemie d. Akad. d. Wissensch., Abt. Disperse Systeme, Moskau). **Besonderheiten im Verhalten von Gelatinegelen.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 682–690, 1956.)

Die von Verff. früher aufgestellten Gesetzmäßigkeiten für das Entstehen einer elastischen Deformation ε_e bei konstanter Zugspannung P und ihren Abfall nach Entlastung und ebenso für die Spannungsrelaxation bei konstanter Deformation ergeben sich aus einfachen differentialen Ableitungen:

$$\left(\frac{d\varepsilon_e}{d\tau}\right)_p = k\,\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_e}{\varepsilon_e} \quad \text{für Belastung;}$$

$$-\left(\frac{d\varepsilon_e}{d\tau}\right)_{p=0} = k\,\frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_m - \varepsilon_e} \quad \text{für Entlastung;} \quad k \approx aP.$$

Diese werden nun auf die entsprechenden Vorgänge bei der Deformation von Gelatinegelen angewandt. Die elastische Deformation von Gelatinegelen entsteht und verschwindet entsprechend der Kinetik dieser Vorgänge, was sich bei einer genauen Bestimmung der Deformationscharakteristika herausstellt. Zur Aufstellung dieser Beziehungen müssen eine Reihe von Bedingungen sorgfältig eingehalten werden: Die Dauer des Deformationsvorgangs unter der Wirkung gleichbleibender Zugspannung muß für die vollständige Ausbildung der elastischen Deformation ausreichend sein; Nebenvorgänge, die die Struktur des Gels ändern, und die Austrocknung müssen während der gesamten Versuchsdauer verhindert werden.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Vold, R. D. und R. J. Coswell (Department of Chemistry, University of Southern California, Los Angeles, Calif.). **Flüssigkeitszurückhaltevermögen von Calziumstearatgelen, die durch Zusatzstoffe stabilisiert sind.** (J. Phys. Chem. **61**, 529–537, 1957.)

Gele aus Calziumstearat in Cetan, die verschiedene Zusatzstoffe enthalten, werden daraufhin untersucht, in welchem Maße Flüssigkeit aus dem Gel auspreßbar ist. Phasenänderungen werden teils durch Röntgenbeugung, teils visuell festgestellt. Wirksame Stabilisatoren für die Gele bei Zimmertemperatur sind solche Stoffe, welche bei höheren Temperaturen die Viskosität der Schmelze herabsetzen. Aus den Untersuchungen ergibt sich ferner, daß die Stabilität der Gele weniger durch die Art der vorhandenen Phasen oder durch die Bildung

von Verbindungen von Ca-Stearat und dem Zusatzstoff beeinflußt wird, sondern vielmehr durch die Größe und Gestalt der Seifenteilchen, durch die Stärke ihrer Vernetzung, durch die Porösität des Gels und das Verhältnis zwischen offenen und geschlossenen Poren.

H. Lange (Düsseldorf)

Walling, Ch., E. E. Ruff und J. L. Thornton jr. (Research and Development Division of Lever Brothers Co., Edgewater, N. J.). **Die Adsorption von Kationen durch anionische Schäume.** (J. Phys. Chem. **61**, 486–89, 1957.)

Wird aus Lösungen von N-Palmitoylmethyltaurin (Na-Salz) in Ca-Ionen enthaltendem Wasser Schaum erzeugt, so ist das Verhältnis Ca- zu Na-Ionen im Schaum größer als in der Ausgangslösung. Oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration wird jedoch die Anreicherung der Ca-Ionen im Schaum dadurch abgeschwächt, daß auch die Mizellen bevorzugt Ca-Ionen adsorbieren. Andere mehrwertige Kationen werden ebenfalls im Schaum angereichert. Unter einwertigen Kationen nimmt die Adsorption im Schaum in der Reihenfolge $H^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+$ zu. Die Art der im Schaum adsorbierten Kationen beeinflußt auch dessen äußere Eigenschaften.

H. Lange (Düsseldorf)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nukleinsäuren, Kautschuk)

Mercer, E. H. (Chester Beatty Res. Inst., London SW 3, England). **Elektronenmikroskopische Aufnahmen von unimolekularen Proteinschichten.** (Nature **180**, 87, 1957.)

Die Darstellung der monomolekularen Proteinfilme erfolgte durch Versprühen eines Ovalbuminpräparates an der Wasseroberfläche eines Langmuirschen Troges und anschließend seitliche Kompression. Das präparative Verfahren zur Vorbereitung der elektronenmikroskopischen Präparate wird beschrieben. Die Stärke der dünnsten erhaltenen Filme betrug 50 Å, wobei aber noch starker Verdacht für das Vorliegen von mehr als einer Molekelschicht bestand, deren Stärke auf 10–20 Å geschätzt wird. Manche der gewonnenen Aufnahmen ähneln solchen, wie man sie beispielsweise von Mitochondrien erhält.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Meriwether, H. T. und C. Rosenblum (Merck, Sharp & Dohme Res. Labs., USA). **Wechselwirkung zwischen Tabakmosaikvirus und Formaldehyd.** (Science **125**, 749, 1957.)

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Formaldehyd und einem maskierten Stamm von Tabakmosaikvirus (= TMV) wurde bei drei verschiedenen Temperaturen durch Verwendung von HCHO-C^{14} in neun verschiedenen Konzentrationen (zwischen 25 μg/cm³ HCHO und 19,96 mg/cm³) untersucht. Bei sämtlichen Konzentrationen wurde die relativ schnelle Anfangsreaktion innerhalb von 15 Stunden durch eine solche mit langsamer Zunahme der Formaldehydaufnahme abgelöst, die linear mit der Zeit verlief, um schließlich nach 3–4 Tagen nochmals eine weitere Verzögerung zu erfahren. Ein mathematischer Ausdruck für den Verlauf dieses Prozesses wurde abgeleitet. Die Aktivierungsenergie der Reaktion beträgt zwischen 9000 und 10000 cal/Mol. Als maximale Formaldehydaufnahme wurden 8,4 μg/mg nach 36 Tagen bei $c_0 =$ 9950 μg/cm³ festgestellt, was 14000 Molekülen HCHO pro TMV-Molekül (M. G. $= 5 \cdot 10^7$) entspricht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Samel, M. (Institut de Chimie „Boris KIDRIC" de l'Academie des Sciences et des Beaux Arts, Ljubljana, Jugoslawien). **Die jüngsten physikalisch-chemischen Untersuchungen von Stärke.** (J. Polymer Sci. **23**, 801–807, 1957.)

Stärken aus verschiedenen Pflanzen ergeben nach Lösung und Trocknung sehr unterschiedliche Bilder im Elektronenmikroskop. Ferner weichen die Ultrarotspektren voneinander ab, besonders in dem Adsorptionsbereich, der sauerstoffhaltigen Atomgruppen entspricht. Hier sind auch Alterungsvorgänge festzustellen. Die Ultrarotspektren getrockneter Stärkefilme deuten weiter auf wesentliche Wasserstoffbrücken. Besonders im alkalischen Medium sind Alterungsvorgänge auch durch die Aufnahme der UV-Spektren festzustellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nicholas, D. J. D. (Agricult. Res. Council of Plant Nutrition, Long Ashton Res. Station, Univ. of Bristol, England). **Die Rolle der Metalle in Enzymen, unter besonderer Berücksichtigung der Flavoproteine.** (Nature **179**, 800–804, 1957.)

In Anbetracht der im vergangenen Halbjahrzehnt gemachten bedeutenden Fortschritte bei der Aufklärung einer Reihe von Flavoproteinen und Pyridin-Nukleotid-Enzymen mit Metallgehalt werden im Rahmen eines Sammelreferates die folgenden Gesichtspunkte diskutiert: Eigenschaften der Flavoproteine, Rolle der Metalle bei Nitratassimilation, Denitrifikation, Nitrifikation, Stickstoffbindung, wie auch beim Elektronenübergang. Auf einige spezielle Metall-Flavoprotein-Enzyme wird in diesem Zusammenhang näher eingegangen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bárány, M., K. Bárány und F. Guba (Dept. of Biophys. Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Gewinnung von Aktin ohne Extraktion von Myosin.** (Nature **179**, 818–819, 1957.)

Nach den noch an der Universität Budapest durchgeführten Untersuchungen ist die Gewinnung von Aktin ohne vorherige Extraktion von Myosin an zwei Bedingungen gebunden:

1. Entfernung der Erdalkalien aus den Muskelgeweben;

2. An die richtige Extraktion des mit Aceton getrockneten Muskelrückstandes.

Die Erdalkalien kann man mit einer 0,4%igen Lösung von Natriumbicarbonat eliminieren, und die Extraktion von Aktin gelingt am besten mit 0,3-molarer KJ-Lösung ($p_H = 7{,}0$), die $5 \cdot 10^{-4}$-molar an Adenosintriphosphat ist. Die Einzelheiten der Methode werden beschrieben, wie auch ihre Bedeutung für die morphologische Untersuchung der Muskelstruktur und die chemische Untersuchung der Gerüstproteine des Muskels in Beziehung zu ihren Funktionen diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Setlow, R. und B. Doyle (Biophysics Department, Yale University, New Haven, Conn. USA). **Die Wirkung von monochromatischem ultraviolettem Licht auf Proteine.** (Biochim. et Biophys. Acta **24**, 27–41, 1957.)

Die UV-Inaktivierungsspektren für trockenes Trypsin bei 300 und 90° K, Gramicidin, Ribonuklease in Säure und Alkali und Aldolase wurden gemessen. Sie unterscheiden sich merklich von den Absorptionsspektren bei Trypsin und Ribonuklease, die einen relativ hohen Gehalt an Cystin besitzen, mit dessen Absorptionsspektrum eine gewisse Ähnlichkeit besteht. Bei 90° K ist die Strahlenwirkung schwächer als bei Raumtemperatur. Die Inaktivierung durch in Cystin absorbierte Photonen ist um eine Größenordnung intensiver als für andere Aminosäuren und die Peptidbindung. Aus Sedimentationsmessungen an bei verschiedenen Wellenlängen inaktiviertem Trypsin wird auf die Existenz verschiedener Inaktivierungsmechanismen geschlossen. Gramicidin zeigt eine konstante Quantenausbeute von etwa 4×10^{-3}. Die Quantenausbeute für Tyrosin nimmt nach langen Wellenlängen hin ab, wie aus Messungen an Ribonuklease hervorgeht. Der absolute Betrag der Quantenausbeute für Aldolase ist abhängig von der Umgebung nach der Bestrahlung.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Loseva, A. L. und A. S. Cyperovič (Inst. f. Biochemie d. Akad. d. Wiss. d. Ukrajnischen SSR Kiev). **Der Mechanismus der Eiweißdenaturierung. 10. Der Einfluß von Fettsäure-Anionen auf die Denaturierungsbeständigkeit globulärer Proteine.** (Kolloidnyj Žurnal **19**, 222–227, 1957.)

Die Salze der Fettsäuren C_4–C_9 (vom Typ Natriumcaprylat) besitzen entgegen einer verbreiteten Meinung keine stabilisierende Wirkung auf Serumalbumin und andere globulären Proteine. Im Gegenteil: Die Anionen der Fettsäuren vermindern die Beständigkeit der makromolekularen Strukturen von Serum- und Eieralbumin sowie Edestin und fördern die Denaturierung, d. h. sie erweisen sich als denaturierende Agenzien. Sie schwächen jedoch sekundäre Veränderungen im Sinne von Aggregationen der denaturierten Moleküle ab und täuschen dadurch eine Stabilisierung der Proteine vor. Die denaturierende Wirkung fettsaurer Salze verstärkt sich mit der Vergrößerung des Kohlenwasserstoffrestes. Vorstellungen über den Mechanismus der beobachteten Erscheinungen werden diskutiert.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Kay, C. M. und J. T. Edsall (Biol. Labs., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Dimerisation von Mercaptalbumin in Gegenwart von Hg-Verbindungen. III. Rindermercaptalbumin in Wasser und in konzentrierten Harnstofflösungen.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 354–399, 1956.)

Die Dimerisation in Rindermercaptalbumin wurde in Gegenwart von Hg-Salzen und bifunktionellen organischen Hg-Verbindungen als Funktion von p_H-Wert, Temperatur, Proteinkonzentration und Konzentration der verschiedenen zugesetzten Ionen verfolgt. Der Prozeß der Dimerisation ergab sich dabei als Reaktion 2. Ordnung in jedem untersuchten Lösungsmittel, aber die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zeigt eine starke Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels. Mercaptalbumin von Rind und Mensch verhalten sich ziemlich gleich, aber bei Rinderproben ist die Tendenz zur Dimerisation größer. Bei der Auflösung von Rindermercaptalbumin in konzentrierten Harnstofflösungen zeigen Lichtstreuungsmessungen, daß dabei das Albuminmolekül eine starke Quellung durch die selektive Bindung von Harnstoff aus dem Lösungsmittelgemisch erfährt. Es wurde außer der Hg-Dimerisationsreaktion keine sonstige Proteinaggregation in Harnstoffmedium festgestellt.

Aus Lichtstreuungsmessungen ergab sich ferner, daß die im Rindermercaptalbumin in 8-m Harnstoff innerhalb 18 Stunden aufgetretenen Strukturänderungen bei Verdünnung auf eine Harnstoffkonzentration der Molarität 1 reversibel sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ottesen, M. (Carlsberg Lab., Copenhagen, Dänemark). **Die Umwandlung von Ovalbumin in Plakalbumin, verfolgt bei konstantem p_H-Wert.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 70–77, 1956.)

Die bei der Umwandlung von Ovalbumin in Plakalbumin beobachtbare begrenzte Hydrolyse wurde bei konstantem p_H-Wert verfolgt. Die Reaktion umfaßt wenigstens zwei Schritte; beim ersten erfolgt die Öffnung einer einzelnen Peptidbindung in der Kette des Ovalbuminmoleküls, was zur Bildung eines offenen intermediären Proteins führt, das die Fähigkeit zur Kristallisation in Nadeln verloren hat. Bei der Weiterreaktion geht diese Form in Plakalbumin über.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Champagne, M. (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Einfluß saurer p_H-Werte auf Rinderserumalbumin in Lösung.** (J. Polymer Sci. **23**, 863–869, 1957.)

Durch kombinierte Bestimmung von Diffusionskoeffizienten, Viskositätszahl und Molekulargewicht konnte man zeigen, daß das Molekül des Serumalbumins unter bestimmten Bedingungen die Gestalt eines Ellipsoides hat. Am isoelektrischen Punkt ist es kugelförmig. Die Ellipsoidform wird um so ausgeprägter und damit gleichzeitig das Volumen kleiner, je weiter man sich davon entfernt. Diese Zustandsänderungen sind bis herab zu $p_H = 1{,}97$ reversibel. Bei p_H-Werten unterhalb 3,2 werden die Proteinlösungen leicht trübe, was durch einen Gehalt an Lipiden verursacht wird. Ein Verfahren zur Entfernung dieser Verunreinigungen wird angegeben. Durch seine Anwendung wird die Fortsetzung der Messungen bis herab zu $p_H = 1{,}5$ ermöglicht. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Still, W. J. S. (Durham) und E. H. Boult (Dept. of Chem., King's Coll., Newcastle upon Tyne 1, England). **Elektronenmikroskopisches Bild von Fibrin in dünnen Schnitten.** (Nature **179**, 868 bis 869, 1957.)

Zwei deutlich unterscheidbare Arten von elektronenmikroskopischen Bildern findet man mit ultradünnen Schnitten von Substanz, die sämtliche Reaktionen auf Fibrin gibt. Meistens zeigen sich kleine kompakte Bündel, die nur wenig in der Größe differieren und die Faserstruktur haben. Seltener tritt eine ausgeprägte Achsenperiodizität mit Intervallen von annähernd 230Å zwischen den einzelnen Bündeln auf. In diesem Fall ist dann aber keine Faserstrukturierung festzustellen. Es wird darauf hingewiesen, daß bei Fibrin aus pathologischen Geweben nur Bilder der ersten Art beobachtet werden konnten; es gelang jedoch bisher nicht, die Kriterien für das Auftreten der Periodenstruktur des 2. Falles zu erkennen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Doty, P., A. Wada, J. T. Yang und E. R. Blout (Dept. of Chem., Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Polypeptide. VIII. Molekülkonfigura-**

tionen von Poly-l-glutaminsäure in Wasser-Dioxan-Lösung. (J. Polymer Sci. **23**, 851–861, 1957.)

Die Konfiguration einer Poly-l-glutaminsäure vom M. G. 34000 wurde in 0,2-m NaCl-Dioxanlösung (2 : 1) als Funktion von p_H-Wert und Temperatur durch Bestimmung von Grenzviskosität, optischer Drehung und deren Dispersionen, sowie Aufnahme der Ultrarotspektren untersucht. Grenzviskosität und spezifische Drehung fallen im p_H-Bereich 5,4–6,4 stark ab, bleiben aber bei höheren p_H-Werten konstant. Anzeichen dafür, daß diese Änderungen einem reversiblen Übergang von der Helix zum statistischen Knäuel entsprechen, werden dadurch gestützt, daß dabei die Dispersion der optischen Drehung von einem Verlauf, wie er für den Helixtypus charakteristisch ist, zum normalen Typus übergeht, wenn der p_H-Wert im gleichen Bereich erhöht wird. Weitere Beweise für den Übergang lieferten Ultrarotspektren solcher Lösungen, in denen D_2O als Dispersionsmittel fungierte. Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Drehung, wie auch die Infrarotspektren, zeigen, daß im p_H-Intervall 5,4–6,4 durch Temperaturerhöhung das Gleichgewicht zur Knäuelstruktur hin verschoben wird. Hier liegt eine deutliche Parallele zur Proteindenaturierung vor. Weiter wurde festgestellt, daß der Übergang von der Helix zum Knäuel erst dann erfolgt, wenn 40% der Reste Ladungen tragen. Die Folgerungen aus der Fähigkeit der Helixstruktur, diesem Grade elektrostatischer Abstoßung innerhalb der Seitenketten noch widerstehen zu können, wird diskutiert im Hinblick auf die Proteinstruktur.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wassermann, A. (Chem. Dept., Univ. Coll., London, England). **Viskometrische Untersuchung über den Einfluß von p_H-Wert und Ionenstärke auf die Molekülgestalt der Muskel-Gerüstproteine.** (J. Polymer Sci. **23**, 871–875, 1957.)

Die Deutung der Viskositätseigenschaften von Actomyosin durch eine reversible Polymerisationsreaktion steht im Widerspruch zu den experimentellen Resultaten. Jedoch läßt sich dann Übereinstimmung erreichen, wenn man voraussetzt, daß Actomyosin in verdünnter Lösung in der Form flexibler Ketten vorliegt, deren Form von p_H-Wert und Ionenstärke des Lösungsmittels abhängt. Die Größenordnung des Abstandes der Kettenenden im Molekül des Actomyosins wird abgeschätzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Swan, J. M. (Biochem. Unit., Wool Textile Res. Labs., Commonwealth Scientific and Ind. Res. Organization, Melbourne, Australien). **Mechanismus des alkalischen Abbaues von Cystinresten in Proteinen.** (Nature **179**, 965, 1957.)

Als Modellsubstanz für ein Protein konnte mit Hilfe von α, α'-Dimethylcystin gezeigt werden, daß die Spaltung von S-S-Brücken durch die Ionisation des H-Atomes am α-C-Atom der Aminosäure eingeleitet wird, der die β-Elimination eines instabilen Disulfidanions folgt. Das erstmals synthetisierte α, α'-Dimethylcystin ist nämlich viel stabiler gegenüber Alkali als Cystin, da das zur Ionisation und β-Elimination notwendige H-Atom hierin durch eine Methylgruppe ersetzt ist. So blieb die Substanz u. a. selbst nach dreistündigem Kochen in 0,25-m NaOH stabil, während Cystin unter den gleichen Bedingungen bereits nach 2 Stunden vollständig zerstört ist. Dabei ergab sich aber kein Unterschied gegenüber Cystin im Verhalten bei der Einwirkung spezieller S-S-spaltender Reagenzien, wie Sulfit, Cyanid oder Ag-Ionen, ebenso bei polarographischer Untersuchung. Jede Deutung der Stabilität durch sterischen Einfluß der Methylgruppe scheint demnach ausgeschlossen. Der Reaktionsmechanismus für die alkalische Spaltung von Disulfidbrücken wird formuliert. Es wird vermutet, daß der Vorgang der β-Elimination die erste Rolle bei der Einwirkung von Alkalien auf Cystin, Peptide und Proteine spielt. Demnach sollte man Proteine, wie Wolle, gegenüber Alkalien stabilisieren können, wenn man ein Reagens zum Ersatz der α-Wasserstoffatome in den Cystinresten auffindet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Beers, R. F. jr. (Robert W. Johnson Lab., Bowles Res. Fund, Children's Hospital School, Baltimore 11, Md. USA). **Titration und spektrophotometrische Untersuchungen der Polyadenylsäure.** (Nature **179**, 1076–1077, 1957.)

Aus den Ergebnissen von Titration und spektralphotometrischen Untersuchungen von Polyadenylsäure unter einer Reihe verschiedenartigster Bedingungen ergibt sich, daß die primäre Aminogruppe im Adenin im alkalischen Medium frei ist und in sauren Lösungen wahrscheinlich eine Art Salzbrücke mit der nachbarständigen Phosphatgruppe eines anderen Nukleotides eingeht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Green, G. H. (British Leather Manufacturers, Res. Assoc., Milton Park, Egham, Surrey, England). **Proteolyse von Collagen.** (Nature **180**, 93, 1957.)

Es wurde nachgewiesen, daß Kollagen und Prokollagen vor der proteolytischen Spaltung zunächst durch das Enzym denaturiert werden, bevor die Hydrolyse einsetzen kann. Dabei wird unter Denaturierung das Lösen von Wasserstoffbindungen parallel zur Proteinkette verstanden, wobei die Funktion des Enzyms auch durch andere Denaturantien ebensogut übernommen werden kann. Es gelingt allerdings nicht, das Enzym vor Eintritt der Hydrolyse vom Kollagen abzutrennen, ja selbst beim Eintragen in kochendes Wasser ist noch deutlich Hydrolyse festzustellen, bevor das Enzym inaktiviert ist. Das Lösen der Wasserstoffbindungen wirkt sich in einer Herabsetzung der Schrumpftemperatur von Kollagen aus. Da Fischkollagene sich vom Kollagen der Säugetiere wahrscheinlich prinzipiell im Ausmaße der Wasserstoffbindungen unterscheiden, müssen sie sich deshalb auch wie harnstoffdenaturierte Säugetierkollagene verhalten. Auf die Bedeutung der experimentellen Befunde für den Vorgang des „Bating" bei der Lederherstellung wird hingewiesen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Burchfield, H. P. (Boyce Thompson Institute for Plant Research, Yonkers, N. Y.). **Steigerung der Reaktionsfähigkeit an Protein-Oberflächen.** (Nature **179**, 630, 1957.)

Die Fähigkeit von gewissen alkylierend wirkenden toxischen Stoffen, an bestimmten Stellen von Protein-Oberflächen zu reagieren, kann durch Unterschiede der Reaktionsfähigkeit der funktionellen Gruppen der Seitenketten oder durch die geometrischen Verhältnisse erklärt werden. Die Methoden, mit denen man die Reaktionsfähigkeit dieser funktionellen Gruppen verändern kann, gehen davon aus, daß nur dissoziierte Amino- und Thiol-Gruppen an den Reaktionen beteiligt sind. NH_3^+- und SH-Gruppen sind inert. Eine Blockierung der COOH-Gruppen, die eine Steigerung der Reaktivi-

tät der benachbarten Aminogruppen bewirkt, kann u. a. auf der Oberfläche von Proteinen an Stellen mit hoher positiver Ladung eintreten, an denen sich durch Adsorption negativ geladener Ionen eine Helmholtzsche Doppelschicht ausbildet. So entsteht ein Mikro-Milieu mit einem höheren als dem durchschnittlichen p_H-Wert, in dem die funktionellen Gruppen leichter dissoziieren.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Timasheff, S. N. und I .Tinoco jr. (Dept. of Chem., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Lichtstreuung von isoionischem Konalbumin.** (Arch. Biochem. Biophys. **66,** 427–437, 1957.)

Eine einfache Isoliermethode für Konalbumin auf elektrophoretischem Wege wird beschrieben. Ferner wird über die Ergebnisse von Lichtstreuungsmessungen an isoionischem Konalbumin in 0.1, 0.01 und 0.001 m-NaCl- und in salzfreien Lösungen berichtet. Als Molekulargewicht wurde 76.200 (vgl. hier den Widerspruch zu Fuller, R. A. und D. R. Briggs, J. Amer. Chem. Soc. **78,** 5253, 1956) und als Ladungsmittelwert 3,5 Protoneneinheiten ermittelt. Die Lichtstreuungsergebnisse stehen nicht im Gegensatz zur Annahme, daß Anziehungskräfte in der Hauptsache auf Ladungsschwankungen zurückgehen und Konalbumin ein monodisperses Protein ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Harris, J. J., F. Sanger und M. A. Naughton (Dept. Biochem., Univ. of Cambridge, England). **Artdifferenzen von Insulin.** (Arch. Biochem. Biophys. **65,** 427–438, 1956.)

Die Strukturen der Insuline von Pferd und Wal wurden aufgeklärt und mit denjenigen anderer, von den Autoren früher untersuchter Insuline verglichen. Dabei ergeben sich lediglich Unterschiede in den drei Resten, die die Positionen 8–10 in der Glycyl (= A)-Kette besetzen. Die Reihenfolge im Pferdeinsulin ist: Thr.Gly.Ileu. und im Insulin des Wals: Thr.Ser.Ileu.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Egan, R., H. O. Michel, R. Schlueter und B. J. Jandorf (Enzyme Chem. Branch, Chem. Warfare Labs., Army Chem. Center, Md., USA). **Physikochemische Untersuchungen der Chymotrypsine. I. Demonstration der Heterogenität von α-Chymotrypsin durch Gegenstrom-Elektrophorese.** (Arch. Biochem. Biophys. **66,** 354–365, 1957.)

Handelsübliches, wie auch wiederholt umkristallisiertes Chymotrypsin ist im p_H-Bereich von 2,4–8,6 elektrophoretisch heterogen. Die bei langer Ausdehnung der Elektrophorese erhaltenen Fraktionen zeigen unterschiedliche Chymotrypsin-Aktivität; die Änderungen in der elektrophoretischen Beweglichkeit der aktivsten Fraktion wurden mit den p_H-Wanderungsgeschwindigkeits-Kurven von α-, β- und γ-Chymotrypsin verglichen. Man schließt daraus, daß die polyphoretische Natur von α-Chymotrypsin auf die Gegenwart von β- und γ-Chymotrypsin zurückzuführen ist. Reduziert man die elektrophoretische Verteilung der Proteine durch entsprechende Korrekturen auf ideale Bedingungen, so ergibt sich, daß α-Chymotrypsin 91% des gesamten Proteingehaltes ausmacht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Egan, R., H. O. Michel, R. Schlueter und B. J. Jandorf (Enzyme Chem. Branch, Chem. Warfare Labs., Army Chem. Center, Md., USA). **Physikalisch-chemische Untersuchung der Chymotrypsine. II. Der Mechanismus der Dimerisation bei Chymotrypsin.** (Arch. Biochem. Biophys. **66,** 366 bis 373, 1957.)

Die Sedimentationsgeschwindigkeit von α-Chymotrypsin wurde als Funktion von Proteinkonzentration und p_H-Wert untersucht. Zwischen den p_H-Werten 3,6 und 2,3 setzt die Bildung dimerer Aggregate völlig aus, weshalb wohl die Entstehung eines Carboxylations (wahrscheinlich bei Asparaginsäure) die Bildung von Doppelmolekülen des Proteins bedingen dürfte. Die Unfähigkeit zur Bildung linearer Produkte nach Photooxydation wird auf die Zerstörung eines der beiden Histidinreste im α-Chymotrypsin zurückgeführt.

Die Annahme, daß eine geladene Imidazolgruppe und ein Carboxylation eine wichtige Rolle bei der Dimerisation des α-Chymotrypsins spielen, wird durch die experimentellen Ergebnisse gestützt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Coleman, J. und H. Edelhoch (Dept. of Pathol. and Oncology, Univ. of Kansas, Med. School, Kansas City, Kansas, USA). **Makromolekulare Wechselwirkungen. Proteine und Nukleinsäuren.** (Arch. Biochem. Biophys. **63,** 382–393, 1956.)

Ribonukleinsäure vermag die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Ribonuklease und Desoxyribonukleinsäure und anderen Polyelektrolyten umzukehren. Die Aktivität der Ribonuklease ist jedoch unverändert, wenn die Umkehrung vollständig ist. Man kann den Reaktionsverlauf durch die Abnahme der Lichtstreuung solcher Lösungen verfolgen. Die Wechselwirkung zwischen Protein und Nukleinsäure erfordert nicht die Beteiligung spezifischer enzymatischer Kräfte, wie im Falle des Cytochroms c, sondern der Umfang der Kombination mit Desoxyribonukleinsäure wird durch Ribonuklease nur schwach beeinflußt, obwohl die Geschwindigkeit der Kombination von der Ribonukleasekonzentration abhängt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kirkwood, J. G. und S. N. Timasheff (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Der Einfluß der Ionisation auf die Lichtstreuung isoionischer Proteine.** (Arch. Biochem. Biophys. **65,** 50–57, 1956.)

Der Einfluß der mit der Verdünnung bei isoionischen Proteinen zunehmenden Ionisation auf die Lichtstreuung wurde untersucht. Zur Berechnung des Effektes wurde eine Gleichung abgeleitet. Wird Rinderserumalbumin mit dest. H_2O verdünnt, so kann diese bei niedrigen Konzentrationen sehr stark sein. Hält man das Protein sehr nah seinem isoionischen p_H-Wert und verdünnt Rinderserumalbumin mit 1×10^{-5}-molarer HCl, oder liegt, wie im Falle des Konalbumins, der isoionische Punkt dicht bei $p_H = 7{,}0$, so kann dieser Einfluß ziemlich unterdrückt werden: dann durchläuft die Streufunktion bei hoher Verdünnung ein Maximum.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schellman, J. A. und C. G. Schellman (Dept. of Chem., Inst. of Technol., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Die Dispersion der optischen Drehung bei Aminosäuren und Proteinen.** (Arch. Biochem. Biophys. **65,** 58–69, 1956.)

Über die Bestimmung der Dispersion der optischen Drehung von 5 Aminosäuren, Ribonuklease und Rinderserumalbumin wird berichtet. Es zeigte sich, daß Tyrosin und Phenylalanin bei 2720 bzw.

2530 Å optisch aktive Banden besitzen. Die optische Drehung von Ribonuklease folgt einem einfachen Drude-Gesetz bis herunter zu 3000 Å und zeigt im Gebiete zwischen 2500 und 3000 Å geringe Abweichungen davon. Rinderserumalbumin dagegen ergibt unterhalb 4000 Å einen ausgeprägten Kurvenverlauf. Das Fehlen von anomaler Rotation im Absorptionsgebiet ist ein deutlicher Beweis dafür, daß die optische Drehung vieler Proteine und Polypeptide primär mehr eine Funktion der Konfiguration als des Aminosäuregehaltes ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hipp, N. J., M. L. Groves und T. L. McMeekin (Eastern Regional Res. Lab., Philadelphia, Pa. USA). **Phosphopeptide, die man durch partielle Säurehydrolyse von α-Casein gewinnt.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2559–2565, 1957.)

Durch Chromatographie an Dowex 50 wurde das partielle Säurehydrolysat von α-Casein in Fraktionen aufgetrennt. Die einzelnen Fraktionen wurden dann weiter chromatographisch in elektrophoretisch einheitliche Produkte subfraktioniert. Bei letzteren ermittelte man die Aminosäurenzusammensetzung. Außer Phosphoserin wurden dabei folgende Dipeptide festgestellt: Phosphoserylglutaminsäure, Phosphoserylalanin und Phosphoserylphosphoserin. Die weitgehende Zerstörung von Serin bei der vollständigen Hydrolyse der Peptide wird diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Champagne, M. (Centre des Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Beitrag zur Untersuchung der Morphologie von Serumalbumin in verdünnter Lösung. II. Einfluß von Änderungen des p_H-Wertes und der Ionenstärke.** (J. Chim. Phys. **54**, 393–410, 1957.)

Im p_H-Bereich von 10–3,2 sind Lösungen von Serumalbumin über längere Zeiträume stabil, wobei das mittlere Partikelgewicht konstant bleibt. Die Änderungen von Viskosität und Diffusionskonstante in Abhängigkeit vom p_H-Wert werden durch eine Variation des hydrodynamischen Volumens gedeutet; das Molekül behält dabei aber seine Kugelform. Bei p_H-Werten unterhalb 3,2 beobachtet man dagegen Flockung, wobei die ausgefallene Substanz Lipoproteinnatur zeigt. Die Bedingungen zur völligen Abtrennung des Lipoidanteiles werden beschrieben. Das restliche Protein zeigt ähnliche Eigenschaften wie das ursprüngliche. Es wurde im p_H-Bereich zwischen 2 und 5,3 untersucht. Im sauren Bereich treten dabei zwar irreversible Aggregate auf, aber der Hauptanteil des Serumalbumins erfährt keine Änderung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mathieson, A. R. und S. Matty (Dept. of Chem., The University, Nottingham, England). **Einfluß von p_H-Wert und Ionenstärke auf Größe, Gestalt und elektrische Ladung des Desoxyribonukleinsäuremoleküls.** (J. Polymer Sci. **23**, 747–764, 1957.)

Elektrometrische Titration, Elektrophorese, Strömungsdoppelbrechung und Viskosität wurden zur Untersuchung des Verhaltens von Desoxyribonukleinsäure (= DNS)-Lösungen in Abhängigkeit vom p_H-Wert herangezogen. Die Dissoziationskonstanten der Stickstoffbasen bei verschiedenen DNS-Konzentrationen und Ionenstärken wurden ermittelt und der Unterschied zwischen den Kurven der Hin- und Rückreaktion verfolgt, weiter die elektrophoretische Beweglichkeit bei verschiedenen p_H-Werten und Ionenstärken gemessen. Berechnungen des elektrostatischen Potentials erklären die geringe Verbreiterung der Titrationskurven. Ein Vergleich der Daten von Titration und Elektrophorese wurde zur Berechnung der Ladung vorgenommen, die von dem DNS-Ion allein und von dem DNS-Ion im Verein mit seinen assoziierten Gegenionen getragen wird; dadurch gelang es, den Anteil der fixierten Gegenionen abzuschätzen. Aus Messungen von Strömungsdoppelbrechung und Viskosität bei verschiedenen p_H-Werten bei der Hin- und der Rücktitration wurden Partikellänge, Achsenverhältnis und Molekulargewicht berechnet. Zwischen den p_H-Werten 4,5 und 10 ist die Länge unverändert, aber zwischen $p_H = 2{,}5$ und $p_H = 4{,}5$ sowie im p_H-Bereich 10–12 nimmt sie auf die Hälfte ihres Wertes im neutralen Medium ab, was durch Zerfall der starren Wasserstoffbindungstruktur durch die Titration bedingt ist. Bei der Rücktitration bleibt die Größe unterhalb der Hälfte ihres Wertes im undenaturierten Zustande. Das Molekulargewicht wird durch Säure oder Lauge zwischen $p_H = 2{,}5$ und $p_H = 12$ nicht beeinflußt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pouyet, J. und G. Weill (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Physikalisch-chemische Untersuchung zweier Arten von Desoxyribonukleinsäure.** (J. Polymer Sci. **23** 739–746, 1957.)

Die Ergebnisse der Bestimmungen der Grenzviskositätszahl von DNS-Fraktionen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht erlauben es, die Thymonukleinsäuren in zwei Kategorien einzuteilen. Der Extinktionskoeffizient für eine Wellenlänge von 2590 Å wurde systematisch untersucht. Es ließ sich nachweisen, daß die ε_P-Werte sich von einer Kategorie zur anderen ändern. Abbau und thermische Entartung sind bei beiden Kategorien gleich. Desgleichen zeigen die analytischen Ergebnisse keinen systematischen Unterschied. Es werden zwei Mechanismen angegeben, die das Verhalten der Viskosität und des Extinktionskoeffizienten erklären können. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Oth, A. und V. Desreux (Inst. de Chimie-Physique, Université de Liège, Belgien). **Löslichkeit und Dissoziation eines Desoxyribonukleoproteins.** (J. Polymer Sci. **23**, 713–716, 1957.)

Die Löslichkeit von DNP wurde bei konstanten Salzkonzentrationen und verschiedenem p_H-Wert, bzw. bei konstantem p_H-Wert und verschiedenen Salzkonzentrationen bestimmt. Auf Grund der erhaltenen Resultate wird eine Herstellungsmethode für Histon und Desoxyribonukleinsäure vorgeschlagen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Barbu, E., J. Basset, M. Joly und R. Wahl (Institut Pasteur, Paris, Frankreich). **Das physikalisch-chemische Verhalten der Desoxyribonukleinsäure der Phage D_4 aus Salmonella enteritidis.** (J. Polymer Sci. **23**, 717–738, 1957.)

Desoxyribonukleinsäure wurde aus Phage D_4 mittels verschiedener Methoden extrahiert und ihre wäßrigen Lösungen als Funktion der verschiedenen physikalischen Faktoren (Konzentration, Druck, Temperatur, p_H-Wert, Ionenstärke usw.) mittels Viskosität, Strömungsdoppelbrechung und UV-Absorption untersucht. Ebenso wurde die biologische Aktivität der Phagen während der verschiedenen Behandlungen bestimmt. Alle untersuchten Lösungen waren stark polydispers. Die ermittelte

Länge der häufigsten DNS-Teilchen, ihre optische Anisotropie und ihre Polydispersion werden mit den Werten für Kalbthymus verglichen. Die Frage der Vereinbarkeit der Teilchendimensionen der Phage mit den viel größeren der befreiten DNS-Partikel wird diskutiert und eine Deutung zur Klärung der scheinbaren Widersprüche vorgelegt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shooter, K. V. und J. A. V. Butler (Chester Beatty Res. Inst., Inst. of Cancer Res., Royal Cancer Hosp., Fulham Road, London SW 3, England). **Physikalische Fraktionierung von DNS durch Zentrifugierung und andere Verfahren.** (J. Polymer Sci. **23**, 705–712, 1957.)

Durch Sedimentation bei niedrigen Konzentrationen kann man DNS-Fraktionen erhalten, bei denen die Mittelwerte der Sedimentationskoeffizienten ziemlich verschieden sind. Die Natriumdodecyl-Präparationsmethode ergibt eine DNS, welche eine ähnliche Verteilung der Sedimentationskoeffizienten wie das ursprüngliche Nukleoprotein hat. Mit der Sevag-Methode tritt andererseits eine erhebliche Fraktionierung auf, da das mit Salz extrahierte Produkt wesentlich niedrigere Sedimentationskoeffizienten aufweist als das nichtextrahierte. Es wurde ferner gezeigt, daß Nukleoproteingele sowohl dispergierte Teilchen als auch eine Gel-Phase enthalten. Bei der DNS des dispergierten Anteiles ist der Verteilungsbereich der Sedimentationskoeffizienten geringer als bei derjenigen in der Gel-Phase. Die Dispersion der Gel-Phase, die beim Stehen eintritt, wird von einem Abbau der DNS begleitet. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cox, R. A. und A. R. Paecocke (Chem. Dept., The University of Birmingham, Birmingham 15, England). **Anwendung der Titrationsmethode zur Untersuchung der Denaturierung von Natrium-Desoxyribonukleat.** (J. Polymer Sci. **23**, 765–779, 1957.)

Beschreibung einer Methode zur Bestimmung von Ausmaß und Eigenschaften (wie z. B. Lösung von Wasserstoffbindungen) der auf verschiedenem Wege erreichten Denaturierung von Natriumdesoxyribonukleat durch Auswertung des Unterschiedes im Verlauf der Kurven für die irreversible Hintitration und der reversiblen Rücktitration im p_H-Bereich zwischen 7,0 und 2,5. Untersucht wurde die Wirkung von Wärme, Ultraschallwellen und γ-Strahlen, ebenso die Denaturierung durch Ionisation der wasserstoffgebundenen Aminogruppe als Funktion von Temperatur und p_H-Wert. An Hand eines Modelles, das die Lösung einer minimalen Sequenz von Wasserstoffbrücken zum Eintritt von Denaturierung voraussetzt, werden die kinetischen und statistischen Folgen der experimentellen Beobachtungen diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Freudenberg, K. (Chem. Inst. der Universität Heidelberg, Deutschland). **Hydrolyse und optische Drehung von Zellulose, Stärke und Cycloglukanen.** (J. Polymer Sci. **23**, 791–799, 1957.)

Der Autor gibt ein kurzes Übersichtsreferat über seine Arbeiten über Zellulose, Stärke, Katechintannin und Lignin. Die laufenden Untersuchungen lieferten eine exakte Aufklärung der Kinetik des Abbaues und eine Reihe von präparativen Beweisen für die Struktur von Zellulose, Stärke und Schardinger-Dextrinen (= Cycloglukanen).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Neurath, H., J. A. Rupley und W. J. Dreyer (Dept. of Biochem., Univ. of Washington, Seattle, Wash., USA). **Strukturänderungen bei der Aktivierung von Chymotrypsinogen und Trypsinogen. Harnstoffeinfluß auf Chymotrypsinogen und Delta-Chymotrypsinogen.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 243–259, 1956.)

Die optische Drehung und enzymatische Aktivität von Chymotrypsinogen, Chymotrypsin, Trypsinogen und Trypsin wurden gemessen. Die Abnahme in der spezifischen Laevorotation bei der Aktivierung der Zymogene hängt demnach mit dem Auftreten von enzymatischer Aktivität zusammen. Ferner war festzustellen, daß die Struktur des aktiven Enzyms gegenüber p_H-Änderungen empfindlicher ist als die des Zymogens.

Die Beeinflussung von optischer Drehung, Viskosität und biologischer Aktivität von Chymotrypsinogen und δ-Chymotrypsin durch Harnstoff wurde als Funktion von Zeit und Konzentration des Denaturans verfolgt. Die Ergebnisse werden im Verein mit anderen experimentellen Tatsachen über die chemische und physikalische Charakteristik von Chymotrypsinogen und δ-Chymotrypsin im Hinblick auf die Strukturänderung bei Aktivierung bzw. Denaturierung diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kirby, K. S. (Chester Beatty Res. Inst., Inst. Cancer Res., Royal Cancer Hosp., London SW 3). **Ein neues Verfahren zur Isolierung von Desoxyribonukleinsäuren; Hinweis auf die Natur der Bindungen zwischen Desoxyribonukleinsäure und Protein.** (Biochem. J. **66**, 495–503, 1957.)

Desoxyribonukleinsäuren (DNS) lassen sich aus den Geweben von Säugetieren durch die Einwirkung bestimmter Salzlösungen und von Phenol isolieren, aber nur in Kombination miteinander. Die wirksamen Anionen zeigen starke Wechselwirkungen mit Proteinen oder sind zur Komplexbildung mit Metallen befähigt.

DNS läßt sich völlig von Ribonukleinsäure (RNS) durch Behandlung mit Ribonuklease und Fällung mit 2-Äthoxyäthanol befreien. Durch p-Aminosalizylat und Phenol kann man Protein entfernen. Daraus wurde eine präparative Methode entwickelt, die DNS mit einem $\varepsilon_{(p)}$-Wert von 6340 liefert. Ihre Brauchbarkeit wird an einigen Beispielen der Gewinnung von DNS aus verschiedenen Quellen gezeigt. DNS konnte an Collagen adsorbiert werden, das mit Cu^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{3+} und Zn^{2+}-Ionen vorbehandelt war, jedoch nicht an solchem mit Na^+- oder K^+-Ionen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rieser, P. und R. J. Rutman (Dept. of Gen. Physiol., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Penn., USA). **Die Natur des Verlustes der Gerinnungsfähigkeit in bestrahltem Fibrinogen.** (Arch. Biochem. Biophys. **66**, 247–249, 1957.)

Bestrahlte Lösungen von Fibrinogen wurden durch die Zugabe von Thrombin zur Gerinnung gebracht. Es zeigte sich dabei, daß der Anteil an freigesetztem Fibrinopeptid um etwa 30% geringer war als bei unbestrahltem Fibrinogen. Die bestrahlten Proben behielten aber ihre Gerinnungsfähigkeit. Somit wird durch die Bestrahlung offensichtlich das Fibrinogenmolekül hinsichtlich seiner Reaktivität mit Thrombin verändert, aber nicht seine Klumpfähigkeit, was sich mit den modernen Anschauungen des Polymerisationsprozesses verträgt. Nach diesen bewirkt zwar die Reduktion in der Erzeugung

geladener Bezirke eine Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit, was aber nicht die quantitative Wechselwirkung zwischen den strahlungsveränderten Molekülen beeinträchtigen muß. Ähnlich läßt sich die veränderte Stabilität der Struktur der Gerinnsel, die sich durch eine gesteigerte Löslichkeit in Harnstoff ausdrückt, in Beziehung setzen zu dieser Abnahme der geladenen Bezirke.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Perlmann, G. E. (Rockefeller Inst. for Med. Res., New York, N. Y., USA). **Beobachtungen über den Harnstoffeinfluß auf kristallisiertes Pepsin.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 210–217, 1957.)

Hält man Pepsin in harnstoffhaltigen Puffern bei Temperaturen oberhalb 20° C, so sinkt dabei die enzymatische Aktivität merklich ab. Die Geschwindigkeit des Inaktivierungsprozesses ist eine Funktion von Harnstoffkonzentration, p_H-Wert und Zusammensetzung des Lösungsmittels. Parallel mit dem Aktivitätsverlust laufen Änderungen in der UV-Absorption des Proteins, seiner elektrophoretischen Eigenschaften und seiner Löslichkeit in Trichloressigsäure. Im Gegensatz zu Trypsin und Chymotrypsin trifft hier eine verstärkte Autodigestion mit dem Entfaltungsprozeß zusammen und kann für den Verlust der proteolytischen Aktivität des Proteins verantwortlich sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pauling, L. und R. B. Corey (Gates and Crellin Labs. of Chem., California Inst. of Technol., Pasadena, Cal., USA). **Bildung spezifischer Wasserstoffbrücken zwischen Pyrimidinen in Desoxyribonukleinsäure.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 164 bis 181, 1956.)

Aus den Daten für die Kristallstruktur von Purinen und Pyrimidinen schließt man, daß im Watson-Crick-Modell für Desoxyribonukleinsäure (= DNS) Cytosin und Guanin drei Wasserstoffbindungen eingehen sollten. Die Folgerung stützt die Argumente von Watson und Crick über die Rolle der Strukturergänzung zweier Polynukleotidketten bei der Chromosomenverdoppelung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Dainton, F. S., J. A. Davies, P. P. Manning und S. A. Zahir (School of Chem., The Univ., Leeds 2, England). **Die Polymerisation von 1-Oxa-4:5 Dithio-Cycloheptan.** (Trans. Far. Soc. **53**, 813 bis 820, 1957.)

Die Polymerisationswärmen von 1-Oxa-4:5-Dithio-Cycloheptan in Substanz und in Lösung wurden gemessen. Dabei konnte die Vermutung, nach der die freie Energie für die Polymerisation von 7-gliedrigen heterozyklischen Monomeren mit vielen C-Atomen klein ist und negatives Vorzeichen hat, bestätigt werden. Ein Anionenmechanismus für die jodkatalysierte Reaktion in Dioxan wird diskutiert, der sich mit den experimentellen Beobachtungen und der bekannten Reaktivität der Disulfide deckt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Isemura, T., K. Hamaguchi und S. Ikeda (Lab. of Colloid Sci., The Inst. of Sci. and Industr. Res., Osaka Univ., Osaka, Japan). **Oberflächenchemie von synthetischen Peptidpolyelektrolyten.** (J. Polymer Sci. **23**, 651–664, 1957.)

Das Copolypeptid aus L-Lysin, L-Leucin und L-Glutaminsäure und das aus DL-Lysin, DL-Phenylalanin und DL-Glutaminsäure wurden durch Oberflächendruck- und Oberflächenviskositätsmessungen untersucht. Die Beziehung zwischen den Ionisationseigenschaften und denen der monomolekularen Schicht wurde ermittelt, wie auch die Monoschicht von Poly-L-Glutaminsäure experimentell erfaßt. Solche polyelektrischen Monoschichten erfahren Veränderungen durch den p_H-Wert des Substrates, wie auch die Salzkonzentration in ihm. Es gelang, das Verhalten der monomolekularen Schichten durch die Wirksamkeit freier Ladungen und der Anzahl der Salzbindungen zu deuten. Das zweidimensionale Donnan-Gleichgewicht wurde auf die Polyelektrolyt-Monoschicht angewandt. Die abgeleitete Beziehung ist formell mit der von Davies identisch, bei deren Ableitung von einem völlig verschiedenen Standpunkte ausgegangen wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kargin, V. A. und N. F. Bakeev (Moskauer Staatsuniversität, Chemische Fakultät). **Molekülform und Strukturbildung in Polyacrylatlösungen.** (Kolloidnyj Žurnal **19**, 133–137, 1957.)

Das Vorhandensein zweier Strukturtypen von Polyacrylsäure und ihren Na-, Ba-, Cs- sowie quaternierten Ammoniumsalzen wurde auf Grund elektronenmikroskopischer (UEM-100) Untersuchungen festgestellt, deren Eigenschaften mit der Konfiguration langkettiger Polyionen vereinbar sind:

a) Typische Fibrillenstrukturen, deren Fasern begrenzte, asymmetrische Molekülketten darstellen, die zu Parallelaggregaten, „Päckchen", von 5–16 Stück vereinigt sind.

b) Typische Kugelstrukturen, gebildet durch Knäuelung der Molekülkettchen zu symmetrischen, einander jedoch nicht durchdringenden Kugeln.

Bei den Natriumsalzen der Polyacrylsäure beobachtet man beide Strukturen nebeneinander: Geknäuelte kugelförmige und fibrillare; Zwischentypen wurden nicht gefunden. Anscheinend erweist sich dieser Aggregationscharakter, d. h. das Verknäueln der Ketten und die weitere Strukturierung durch Verkleben der Kugeln ohne gegenseitige Durchdringung und die (nicht ganz strenge) Parallelbündelung der nicht geknäuelten Ketten zu biegsamen Päckchen, als allein möglich und gesetzmäßig für Polyacrylate. Die Existenz globulärer und fibrillärer Strukturen in biologischen Systemen, wie Proteinen als natürlichen Polyelektrolyten, legt die Annahme nahe, daß das oben betrachtete Bild von der Aggregation und der gegenseitigen Anordnung der Polymerenketten weit verbreitet ist.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Mikhailov, N. V. und S. G. Zelikman (Zentrales wiss. Forschungsinstitut für Kunstfasern). **Untersuchung und Aufbau von Kohlenstoffketten-Polymeren in verdünnten Lösungen.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 717–723, 1956.)

Das Verfahren zur Fraktionierung von Polyacrylnitril wurde verfeinert. Die spezifischen und charakteristischen Viskositäten von Polyvinylchlorid und Polyacrylnitril in Dimethylformamid wurden bestimmt. Zwischen 20° und 60° wurde die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der genannten Polymeren gemessen. Die Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes wurde studiert und die Änderungen der thermodynamischen Funktionen ΔF, ΔH und ΔS berechnet. Die Kettenmole-

küle des Polyacrylnitrils sind weniger biegsam als die Polyvinylchloridmoleküle, was mit der unterschiedlichen Polarität der funktionellen Gruppen dieser Moleküle zusammenhängt.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Lipatov, Ju. S., V. A. Kargin und G. L. Slonimskij (L. Ja. Karpov-Institut für Physikalische Chemie Moskau). **Untersuchung der Orientierung in Hochpolymeren. II. Kristalline Polymere.** (Žurnal fis. chim. **30**, 1202–1206, 1956.)

Die Lösungswärmen orientierter und nichtorientierter kristalliner Polymerer wurden bestimmt. Unbedeutende Schwankungen in den Lösungswärmen können als Veränderungen des Ordnungsgrades des Polymeren bei seiner Orientierung ausgelegt werden. Die Rolle des kinetischen Faktors bei den Orientierungsvorgängen kristalliner Polymerer wird hervorgehoben und eine Hypothese über die Abhängigkeit ihrer Packungsdichteänderung von den Deformationsbedingungen aufgestellt.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Kučer, R. V. und A. I. Jurženko (Staatliche Ivan-Franko-Universität Lemberg). **Die Zerfallsgeschwindigkeit von 7-Peroxy-isopropylbenzol in wäßrigen Emulgatorlösungen.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 555–561, 1956.)

Die Löslichkeit von Cumyl-hydroperoxyd (CHP) in wäßrigen Nekal-Lösungen wurde bei verschiedenen p_H-Werten untersucht (Nekal, eine isopropylierte Naphthalinsulfonsäure, ist ein seifenartiges Netzmittel). Mit wachsender Nekal-Konzentration steigt die CHP-Löslichkeit. Zusatz von Säure oder Soda zu wäßrigen CHP-Lösungen beschleunigt den Zerfall, was auf die katalytische Wirksamkeit von H- und OH-Ionen hindeutet. Eine besonders starke Beschleunigung beobachtet man in saurem Medium, wo, wie die Untersuchung der Zerfallsprodukte beweist, der Mechanismus anders ist als in alkalischem Milieu. Nekal-Zusatz beschleunigt in saurer und verzögert in alkalischer Lösung den Zerfall von CHP. Kaliumstearat und -laurat sowie Natriumoleat erhöhen die Zerfallsgeschwindigkeit. Besonders stark wirkt Natriumoleat, weil zwischen dem Hydroperoxyd und dem ungesättigten Molekül Wechselwirkungen bestehen. In wäßrigen Nekal-Lösungen mitgelöstes Benzol vergrößert die Zerfallsgeschwindigkeit von CHP etwas. In einer Mitlösung von Methylstyrol sind Wechselwirkungen zwischen diesem Stoff und CHP vorhanden. Die Wirkung der Emulgatoren auf die Zerfallsgeschwindigkeit des CHP läuft symbat mit der Hydrophobie dieser Seifen und hängt mit der Mitlöslichkeit des CHP und der sich daraus ergebenden Oberflächenaktivität zusammen.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Kargin, V. A., A. I. Kitajgorodskij und G. L. Slonimskij (Staatl. M. V. Lomonosov-Universität Moskau und Inst. f. Elementarorganische Verbindungen d. Akad. d. Wissensch. Moskau). **Der Aufbau linearer Polymerer.** (Kolloidnyj Žurnal **19** 131–132, 1957.)

Eine Betrachtung der heutigen Erkenntnisse über den Aufbau der Materie und der neueren Ergebnisse der Polymerenforschung verlangt eine Revision des üblichen Bildes von der Molekülanordnung in amorphen und kristallisierten Polymeren. Ein neues Modell des Molekularbaues amorpher und kristallisierter Polymerer wird vorgeschlagen.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Notley, N. T. und P. Debye (Baker Lab., Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Dimensionen linearer Polystyrol-Moleküle in Lösung: Molekulargewichtsabhängigkeit bei kleinen Partikeln.** (J. Polymer Sci. **24**, 275–281, 1957.)

Für eine scharfe Fraktion von Polystyrol wurden die Viskositätszahlen in einem guten und in einem schlechten Lösungsmittel bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Sie nahmen mit dem spezifischen Volumen der gelösten Substanz zu: $[\eta] = \Phi L^3/M$. Φ ist eine empirische Konstante, die von der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel abhängt. Werte für Polystyrol/Toluol und Polystyrol/Cyclohexan wurden unter Verwendung von Lichtstreuungsmessungen zur Ableitung von Partikelgewicht und Teilchendimensionen bestimmt. Die Gültigkeit der obigen Gleichung für die Extrapolation niedriger Molekulargewichte und zur Abschätzung der Teilchendimensionen aus Viskositätsmolekulargewichtsdaten in einem nicht direkt meßbaren Bereich wurde demonstriert. Die Ergebnisse werden verglichen mit theoretischen Berechnungen des Problemes des statistischen Knäuels.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pugh, T. L. und W. Heller (Chemistry Department, Wayne State University, Detroit, Mich. USA). **Dichten von Polystyrol- und Polyvinyltoluol-Latexpartikeln.** (J. Coll. Sci. **12**, 173–80, 1957.)

Die Bestimmung von Partikeldurchmessern nach der Mie-Theorie durch Lichtstreuung setzt genaue Kenntnis der Partikeldichten, möglichst bis auf die siebente Dezimalstelle, voraus. Mit Hilfe der hier beschriebenen Differential-Pyknometer-Technik kann die geforderte Genauigkeit erreicht werden, wie an monodisperser Polystyrol- und Polyvinyltoluollatex mit systematisch veränderter Partikelgröße nachgewiesen wird. Es wird gefunden, daß sich die Partikeldichten nur geringfügig mit wechselndem Partikeldurchmesser ändern.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Blout, E. R. und H. Lenormant (The Children's Cancer Res. Found., Boston 15, Mass., USA). **Reversibel durch Wasser veranlaßte Konfigurationsänderungen in Poly-l-Lysin-Hydrochlorid.** (Nature **179**, 960–963, 1957.)

Beschreibung von reversiblen Konfigurationsänderungen, die durch Wasser in einer synthetischen Poly-α-Aminosäure bewirkt werden und die zu Analogieschlüssen für bestimmte Proteine berechtigen. Diese wurden experimentell durch Beobachtung der Verschiebungen der Amidbande wie auch des Infrarot-Dichroismus verfolgt. Durch Auswertung des letzteren scheint es wahrscheinlich, daß Poly-l-Lysinhydrochlorid in zwei verschiedenen strukturellen Modifikationen (α- und β-Form) auftritt. Weiter ergibt sich, daß die räumliche Konfiguration der Peptidgruppierung in Bezug zur Orientierungsrichtung durch den Hydratationsgrad dieses Polymeren ziemlich beeinflußt wird. Obwohl aus dem Infrarotdichroismus nicht die genaue räumliche Orientierung der C = O-Gruppe abzuleiten ist, kann als sicher angenommen werden, daß bei Wassergegenwart eine Verschiebung um etwa 90° gegenüber den Verhältnissen bei geringem Feuchtigkeitsgrade eintritt. Im übrigen schließt man, daß Poly-l-Lysinhydrochlorid in hydratisiertem Zustand als α-Helix vorliegt. Die Wasseraufnahme pro Aminosäurerest im Bereich von relativen Feuchtigkeitsgraden zwischen 0 und 60% beträgt höchstens 2 adsorbierte Moleküle; hier liegt

die β-Form vor. Die α-Form, die bei relativer Feuchtigkeit zwischen 80–98% auftritt, enthält 4 bis 6 Wassermolekeln pro Aminosäurerest. Wird dann die Wasseraufnahme fortgesetzt, so geht die Substanz in Lösung, was die Zerstörung der α-Helixstruktur bedingt, wie aus Messungen der optischen Drehung hervorgeht. Damit ist deutlich gezeigt, daß die Konfiguration der Peptidkette anscheinend von der Anzahl der sie umgebenden Wassermolekeln abhängt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schulz, R. C. (Org.-Chem. Institut der Universität Mainz). **Untersuchungen über die Struktur des Disacryls und anderer polymerer Acroleine.** (Kunststoffe **47**, 303–12, 1957.)

Acrolein kann sowohl durch Ionenketten- als auch durch Radikalkettenpolymerisation in höhermolekulare Produkte verwandelt werden. Die Polymerisationsmethode bestimmt weitgehend die Löslichkeitseigenschaften der Polymerisate. Dem bekannten, in allen Lösungsmitteln unlöslichen Disacryl entsprechen die durch Redox-Polymerisation erhältlichen Produkte am besten.

Mittels IR-Spektren wurde das Vorliegen von -C-O-C-Gruppierungen, Carbonylgruppen und OH-Gruppen in den Polyacroleinen wahrscheinlich gemacht.

Disacryl und die Redox-Polymerisate reagieren mit typischen Carbonylreagentien. Die Umsetzungen betragen jedoch maximal nur etwa 70 Mol%. Die Polyacroleinderivate sind im Gegensatz zu den Ausgangsprodukten in organischen Lösungsmitteln oder Wasser löslich. An den löslichen Derivaten konnten Molekulargewichtsbestimmungen durchgeführt werden, die ergaben, daß Disacryl und die Redox-Polymerisate makromolekulare Stoffe sind, für die eine Strukturformel aufgestellt wird.

A. Giller (Wiesbaden)

Imoto, M. und H. Takatsugi (Institute of Polytechnics, Osaka City University, Osaka, Japan). **Kinetik der Polymerisation von Acrylonitril in Benzol.** (Makromol. Chemie **23**, 119–27, 1957.)

Heterogene Polymerisationsreaktionen gehorchen einer anderen Geschwindigkeitsgleichung als homogene Reaktionen, deren Polymerisationsgeschwindigkeit der Quadratwurzel der Katalysatorkonzentration proportional ist. Diese Diskrepanz führte zur Annahme von zeitweilig inaktivierten Radikalen und zur Aufstellung einer speziellen Geschwindigkeitsgleichung für die heterogene Polymerisation. Diese scheint jedoch für die durch Azobisisobutyronitril katalysierte, heterogene Polymerisation von Acrylonitril in Benzol nicht zu gelten. Von den Autoren wird eine neue Gleichung abgeleitet, die mit den experimentellen Ergebnissen der kinetischen Untersuchung gut übereinstimmt. Demnach gilt für die Anfangsgeschwindigkeit

$$R_P = k[K]_0^{0,6\sim1}[M]_0^{1,6\sim3}$$

und

$$R_P/[K]_0 = A' + B'[K]_0^{-1/3}.$$

Die Werte für A' und B' wurden bestimmt.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Strauss, U. P. und S. S. Slowata (School of Chemistry, Rutgers, The State University, New Brunswick, New Jersey). **Der Einfluß der Solubilisation auf die Äquivalentleitfähigkeit einer vom Poly-2-vinylpyridin abgeleiteten Polyseife.** (J. Phys. Chem. **61**, 411–14, 1957.)

Die Änderungen der reduzierten Viskosität η_{red} und der Äquivalentleitfähigkeit Λ, welche eine 2%ige wäßrige Lösung einer Polyseife, die durch partielle Quaternierung von Poly-2-vinylpyridin mit Dodecylbromid hergestellt war, durch Solubilisation von n-Dekan, Benzol oder n-Oktanol erfährt, wurde gemessen. n-Dekan, welches im lipophilen Bereich der Polyseifenmoleküle solubilisiert wird, hat nur einen geringfügigen Einfluß auf Λ. Benzol und n-Oktanol, welche wenigstens teilweise in der Nähe der ionisierten Gruppen der Polyseife solubilisiert werden, setzen jedoch Λ erheblich herab, und zwar mit steigender Menge kontinuierlich in dem Bereich, wo η_{red} ein Maximum zeigt. Dieser Befund schließt die Möglichkeit aus, daß das Viskositätsmaximum durch elektrische Ladungseffekte verursacht wird. Andererseits werden beim n-Oktanol gleichzeitig Minima für η_{red} und für Λ beobachtet. Dies wird darauf zurückgeführt, daß bei einer Verkleinerung der räumlichen Ausdehnung des Moleküls auch der effektive Dissoziationsgrad abnimmt. Das Viskositätsmaximum tritt im allgemeinen dort auf, wo pro Dodecylgruppe ein Molekül des langkettigen Alkohols solubilisiert ist, während bei zwei Molekülen Alkohol pro Dodecylgruppe Sättigung eintritt. Dies legt die Annahme stöchiometrischer Beziehungen zwischen den Dodecylgruppen und den Alkoholmolekülen nahe.

H. Lange (Düsseldorf)

Ballard, D. G. H. und C. H. Bamford (Courtaulds Ltd. Research Laboratory, Maidenhead, Berks., England). **Die Polymerisation von α-Benzyl-L-Glutamat N-Carboxy-Anhydrid.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 2336–38, 1957.)

Doty und Lundberg beobachteten bei der Untersuchung der Polymerisation von α-Benzyl-L-Glutamat N-Carboxy-Anhydrid zwei verschiedene, aufeinanderfolgende Geschwindigkeitskonstanten. Sie schlossen, daß im ersten, langsamen Schritt das Polypeptid unter zufälliger Knäuelung wachsen soll, während es nach Erreichen einer kritischen Kettenlänge (8) unter Ausbildung der α-Helix beschleunigt wachse. Ballard und Bamford fanden bei ähnlichen Versuchen lediglich eine Selbstbeschleunigung, die in keiner Weise mit der Größe der wachsenden Peptidkette zusammenhing und angeblich auf Verunreinigung des Anhydrids zurückzuführen war. Die Wiederholung dieser Versuche mit sorgfältig gereinigten Ausgangsstoffen ergab wiederum, daß diese Reaktion erster Ordnung ist während ihres ganzen Verlaufes und von der Länge der wachsenden Kette völlig unabhängig ist.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Doty, P. und R. D. Lundberg (Dep. of Chemistry, Harvard University, Cambridge, Mass., USA). **Polypeptide. Xa. Zusätzlicher Kommentar zu der durch Amin katalysierten Polymerisation.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 2338–39, 1957.)

Die von Ballard und Bamford an der durch Doty und Lundberg beobachteten Kettenlängenabhängigkeit der Peptidpolymerisation geäußerten Zweifel haben die Verfasser veranlaßt, den Einfluß von Verunreinigungen auf diese Reaktion systematisch zu untersuchen. Sie finden, daß der beschleunigte Schritt, der nach Erreichen des kritischen Polymerisationsgrades 8 einsetzt, leicht durch geringe Verunreinigungen unterdrückt werden kann und stattdessen eine Pseudo-Reaktion erster Ordnung resultiert. Eine Bestätigung ihrer Theorie sehen die Verfasser darin, daß bei ihren

ursprünglichen Versuchen eine relativ breite Molekulargewichtsverteilung gefunden wurde, während sie im Falle der Unterdrückung des zweiten Schrittes naturgemäß viel geringer ist.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Gast, T. H. (Technische Hochschule Darmstadt). **Bestimmung des Feststoffgehaltes heißer Abgase mit der elektrischen Mikrowaage.** (Chemie-Ingenieur-Technik **29**, 262–266, 1957.)

Es wird eine Verbesserung der bekannten Gastschen Staubwaage beschrieben, die es auch gestattet, den in heißen Abgasen enthaltenen Staub niederzuschlagen und seine Konzentration (Gewicht/Luftvolumen) zu bestimmen. Die Staubteilchen werden mittels eines Elektrofilters auf ein Plättchen niedergeschlagen, das am Balken einer sich selbsttätig kompensierenden Waage befestigt ist. Nach der Wägung erfolgt automatisch eine mechanische Reinigung des Plättchens und eine zweite Wägung zur Überprüfung des Nullpunktes. Bei der Verwendung des Gerätes für heiße Gase mußte zusätzliche Sorgfalt darauf verwendet werden, daß durch eine Heizung die Temperatur des Gerätes stets über dem Taupunkt liegt. Auch das Auffangplättchen befindet sich unter erhöhter Temperatur. Hierdurch entstehende Konvektion konnte durch geeignete Anordnungen stark reduziert werden.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Stein, R. S. (Dept. of Chem., Univ. of Massachusetts, Amherst, Mass., USA). **Messung der Doppelbrechung biaxial orientierter Filme.** (J. Polymer Sci. **24**, 383–386, 1957.)

Eine Methode zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften von biaxial orientierten Filmen wird beschrieben und am Beispiele eines Filmes aus biaxial orientiertem Polystyrol demonstriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Plaza, A., F. H. Norris und R. S. Stein (Dept. of Chem., Univ. of Massachusetts, Amherst, Mass., USA). **Lichtstreuung von dünnen Polymeren-Filmen. Eine Apparatur zur Messung der Lichtstreuung bei sehr kleinen Winkeln.** (J. Polymer Sci. **24**, 455 bis 460, 1957.)

Eine Apparatur wird beschrieben, die die Untersuchung der Lichtstreuung von Filmen aus Polymeren bei Winkeln bis unterhalb 0,1° zum einfallenden Strahl gestattet. Durch eine geeignete Temperiereinrichtung ist die Messung bei höheren Temperaturen möglich. Die Leistungsfähigkeit der Anordnung wurde am Beispiele eines Polyäthylenfilmes getestet. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Turner, B. M. (Turner Lighter Spares and Components, Ltd., Burroughs House, Hendon Central, London N. W. 4, England). **Quantitative mikroskopische Ionophorese und Chromatographie.** (Nature **179**, 964–965, 1957.)

Kurze Beschreibung eines Verfahrens zur Steigerung von Empfindlichkeit, Geschwindigkeit und Spezifität von Mikrochromatographie und Ionophorese durch die Ausführung der Trennungen in dünnen Flüssigkeitsfilmen (0,01–10 μ) auf einem gewöhnlichen polierten Objektträger unter Verwendung einer geeigneten relativ einfachen Apparatur.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sathapathi, N. (Dept. of Geol., Ravenshaw Coll., Utkal Univ., Cuttack, Indien). **Ein Instrument zur Größenbestimmung von grobkörnigem Material, das die Ergebnisse direkt anzeigt.** (Nature **179**, 913 bis 914, 1957.)

Eine modifizierte Form der Sedimentationsröhre von K. O. Emery (J. Sed. Petrology, **8**, 105, 1938) wurde gebaut, bei der auf photographischem Wege die Größenverteilung von grobkörnigem Material direkt ohne Umweg über Berechnungen ermittelt wird. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ortega, M. (Facultad de Farmacia, Laboratorio de Fisico-Quimica, Departamento de Quimica-Fisica Biológica del C. S. J. C., Madrid, Spanien). **Verwendung von „Nigrosin" zum Anfärben von Proteinen nach Papierelektrophorese.** (Nature **179**, 1086 bis 1087, 1957.)

Eine 1%ige wäßrige Lösung von Nigrosin (Geigy) eignet sich zum Anfärben der Proteinfraktionen auf Filtrierpapierstreifen. Es gelang dadurch, nach der Elektrophorese bei einer Reihe von Seren eine schneller als Albumin wandernde Fraktion zu identifizieren, die bei Verwendung von Amidoschwarz 10B nicht zu erkennen war.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Petrova, A. A., V. I. Počtarev und E. V. Cvetkova (Moskau). **Die Herstellung und Verwendung von Kohlenstoff-Filmen in der Elektronenmikroskopie.** (Žurnal fis. chim. **31**, 372–380, 1957.)

Ein Gerät zur Herstellung von Kohlenstoff-Filmen wurde konstruiert. Eine Arbeitsvorschrift zur Gewinnung dünner, haltbarer, strukturloser Kohlenstoff-Filme durch Vakuumzerstäubung von Kohlenstoff wurde ausgearbeitet. Die Möglichkeit zur Herstellung von Kohlenstoff-Unterlagefilmen und Deckfolien für das von der einheimischen Industrie angefertigte Vakuum-Präpariergerät VUP-1 wurde gezeigt. Ein Verfahren zum Auftragen dünner Kohlenstoff-Filme auf Objektnetze wird angegeben. Um die Brauchbarkeit der Kohlenstoff-Filme zur direkten und indirekten Untersuchung verschiedener Objekte (Bestimmung der Form und der Maße dünner disperser Teilchen, Strukturuntersuchungen an Legierungen) zu illustrieren, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Ermakov, V. I., V. N. Maslov und O. G. Stoljarov (D. I. Mendeleev-Inst. f. Chemische Technologie Moskau). **Die Anwendung der Hochfrequenzanalyse für kolloidchemische Untersuchungen.** (Kolloidnyj Žurnal **19**, 198–200, 1957.)

Ein Hochfrequenzanalysengerät wurde konstruiert, in dem durch eine Meßzelle die Schwingungskurve des Generators direkt sichtbar gemacht wird. Es wird eine Möglichkeit gezeigt, das Verfahren der Hochfrequenzanalyse auf das Studium kolloidchemischer Erscheinungen anzuwenden, die mit einer Veränderung der Doppelschicht der Mizellen zusammenhängen. K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Sugár, J. (Inst. f. Meßtechnik u. Instrumentenwesen der Ung. Akademie der Wissenschaften, Elektronenmikroskopische Abtl., Budapest VIII, Puskin u. 9–11). **Eine neue Dispersionstechnik zur Herstellung von elektronenmikroskopischen Präparaten.** (Acta Chimica Acad. Sci. Hungariae **10**, 413–419, 1957.)

Die Untersuchung der Größenverteilung von Kolloiden oder – in Spezialfällen – die Bestimmung

der spezifischen Oberflächen mit dem Elektronenmikroskop setzt voraus, daß das Präparat individuelle Teilchen, also keine Aggregate enthält. Durch Dispergieren des zu untersuchenden Materials zusammen mit entsprechenden Schutzmitteln (z. B. Gelatine usw.) und durch nachträgliches Herauswaschen des Einbettungsmittels aus dem eingetrockneten elektronenmikroskopischen Präparat ist es möglich, Verteilungen zu gewinnen, die individuelle Teilchen enthalten. Dieses Verfahren eignet sich auch zur Untersuchung der Natur von Schutzkolloidwirkungen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Anfinsen, C. B., M. Sela und H. Tritch (Lab. of Cell. Physiol. and Metabolism, Natl. Heart Inst., Natl. Inst. of Health, Publ. Health Serv., US Dept. of Health, Educ. and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Ein Verfahren zur spezifischen proteolytischen Spaltung von Proteinketten.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 156–163, 1956.)

Durch Decarbobenzoxylierung und anschließende Trypsinspaltung von Ribonuklease gelang die Freisetzung von vier neuen Endgruppen, was sich mit der Gegenwart von vier Argininresten in Ribonuklease verträgt. Die entstandenen Peptidfragmente wurden dann durch Hochspannungselektrophorese getrennt. Offensichtlich dürfte sich dieses Verfahren als Primärschritt für die Bestimmung der Aminosäurenreihenfolge in Peptidketten allgemein anwenden lassen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Christensen, L. K. (Lab. of Med., Dept. C, Gentofte Hosp., Copenhagen, Dänemark). **Analytische Anwendung des Proteinlösungseffektes von Harnstoff.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 340–346, 1956.)

Die Fähigkeit starker Harnstofflösungen zur Auflösung von Proteinniederschlägen läßt sich zur Konzentrationsbestimmung von Proteinen durch Messung der Ultraviolettabsorption ausnützen, da Harnstoff selbst im ausgenützten Spektralbereich nur sehr geringe Absorption zeigt. Darauf läßt sich eine Methode zur Bestimmung von Proteinhydrolyse durch Pepsin oder Trypsin aufbauen. Solche Verfahren eignen sich zur Bestimmung der proteolytischen Aktivität in Medien mit hohem Gehalt an Fremdprotein, bzw. nichtproteinartigen Substanzen, die eine starke UV-Absorption besitzen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Krahl, M. (Chem. Holzverwertung GmbH., Mannheim-Rheinau). **Bestimmung des Reaktionsvermögens der Xylenolgemische mit Hilfe der Trübungszeit und der Wärmetönung.** (Kunststoffe **47**, 375–76, 1957.)

Durch geringe Mengen von Xylenol kann bei der quantitativen Bestimmung von Phenol und o-Kresol (Photometrische Bestimmung der bei ihrer Reaktion mit Formaldehyd eintretenden Trübung) ein zu hoher Gehalt an o-Kresol vorgetäuscht werden. Einige Xylenole verschiedener Herkunft wurden deshalb auf ihr Reaktionsvermögen mit Formaldehyd getestet und hierfür besondere Arbeitsmethoden entwickelt. Empfindlicher als die Trübungszeitmessung ist für die Unterscheidung verschiedener Xylenole die Bestimmung der Wärmetönung ihrer Reaktion mit Formaldehyd.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Kalinina, L. E., V. I. Alexeenko und S. S. Vojuckij (Zentrales wissensch. Forschungsinst. für Lederersatz Moskau). **Die Entmischung Hochpolymerer in Lösungen.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 691 bis 696, 1956.)

Die Entmischung von Nitrozellulosegemengen mit Polybutadien und Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisaten verschiedener Polarität in einem Mischlösungsmittel, wie es für die Fertigung von Nitrofarben verwendet wird, wurde untersucht. Polybutadien verträgt sich nicht ganz mit Nitrozellulose, wohl aber Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisate mit einem Gehalt von mindestens 28,6% Acrylnitril-Gruppen. Die Entmischungskinetik von Nitrozelluloselösungen und Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisaten mit 18,4% Acrylnitrilgruppen wurde untersucht. Die Kurve, die die Änderung der Gleichgewichtsvolumina der oberen und der unteren Schicht in Abhängigkeit von dem Gehalt an Hochpolymeren in der Lösung kennzeichnet, ähnelt den typischen Kurven des Dampfanteils als Funktion der Zusammensetzung binärer Systeme, die sich nicht ideal verhalten. Die Ursache dieser Erscheinung ist vermutlich die Bildung von Molekülkomplexen, Assoziaten, in der Lösung, die wahrscheinlich labil sind und sich mit dem Komponentenverhältnis verändern. Die Ursachen der Entmischung Hochpolymerer werden diskutiert.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Malinskij, Ju. M. (L. Ja. Karpov-Institut für Physikalische Chemie Moskau). **Der Einfluß kleiner Mengen einer Komponente auf die mechanischen Eigenschaften eines Mischpolymerisates.** (Žurnal fis. chim. **30**, 934–936, 1956.)

Bei einer Reihe von Styrol-Mischpolymerisaten mit Methacrylsäure und Acrylnitril wurde festgestellt, daß der Zusatz einer geringen Zahl polarer Kettenglieder, die längs des Makromoleküls verteilt sind, die Sintertemperatur des Polymerisates nur unbedeutend erhöht, dagegen die Geschwindigkeit ihrer hochelastischen Deformation stark vermindert.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Chrzczonowicz, St. (Polytechnikum Łódź, Lehrstuhl für Organisch-chemische Technologie. Polnisch). **Die Polymerisation von ε-Caprolactam in Gegenwart von Na und CO_2 in Lösung und mit einem Gemisch alkalischer Aktivatoren im Block.** (Zeszyty Naukowe Politechniki Łódzkiej, Chemia **5**, 65–92, 1957.)

Der Polymerisationsvorgang von Caprolactam in Xylol in Gegenwart von Na und CO_2 wird untersucht. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades des entstehenden Polyamides von der Na-Menge wurde bei konstanter CO_2-Menge bestimmt. Aus den unter Ausschluß von Wasser erhaltenen Reaktionsprodukten wurde ein Gemisch von Polycaprolactam-Na, $NaHCO_3$ und Na_2CO_3 isoliert. Ein Reaktionsmechanismus wird diskutiert. Der Verlauf der Caprolactam-Blockpolymerisation wurde unter Laboratoriumsbedingungen untersucht. Als Aktivatoren wurden verwendet: a) die Suspension eines Gemisches aus Polycaprolactam-Na, $NaHCO_3$ und Na_2CO_3; b) ein Gemenge von NaOH und CaO; c) eine Mischung aus NaOH und ZnO. Die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades und des Reaktionsverlaufes von der Aktivatormenge und der Reaktionszeit wurde ermittelt. In halbtechnischem

Maßstab wurde der Verlauf der Caprolactam-Blockpolymerisation in Gegenwart der gleichen Aktivatoren und NaOH untersucht und die Parameter auch dieses Vorgangs bestimmt. Aus den erhaltenen Polyamidmassen wurde ein Faden gesponnen und dessen mechanische Eigenschaften untersucht. Ergebnistabellen sowie Kurven des Reaktionsablaufes und des Polymerisationsgrades in Abhängigkeit von der Aktivatormenge und der Zeit sind beigefügt.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Saunders, D. W. (British Rayon Research Association, Heald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester 22). **Die photoelastischen Eigenschaften von vernetzten amorphen Polymeren. Teil 1. Natürlicher Kautschuk und Guttapercha.** (Trans. Faraday Soc. **52**, 1414–1424, 1956.)

Untersucht wird die Spannungsdoppelbrechung von vernetztem amorphem Naturkautschuk und Guttapercha. Die Vernetzungsreaktion wurde ohne Einführung neuer chemischer Gruppen so ausgeführt, daß wohl definierte einfache Kohlenwasserstoff-Netze erhalten wurden. – Es wird gefunden, daß bei beiden Polymeren der Proportionalitätsfaktor zwischen Hauptbrechungsindices und den entsprechenden Hauptspannungen, der „spannungsoptische Koeffizient", bei homogener Dehnung in einem großen Bereich von dem Vernetzungsgrad unabhängig ist, so wie es von der Theorie der Kautschukelastizität gefordert wird. Werte für die optische Anisotropie der „Äquivalentbindung" werden mitgeteilt, und die Abhängigkeit der photoelastischen Eigenschaften von der Temperatur wird oberhalb des Kristallschmelzpunktes untersucht. Für Naturkautschuk wird ferner gefunden, daß das spannungsoptische Verhalten einer viskoelastischen unvernetzten Probe durch den gleichen Koeffizienten charakterisiert werden kann wie das kautschukelastische Verhalten einer vernetzten Probe.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Saunders, D. W. (British Rayon Research Association, Heald Green Laboratories, Wythenshawe, Manchester 22). **Die photoelastischen Eigenschaften von vernetzten amorphen Polymeren. Teil 2. Polyäthylen und Polymethylen.** (Trans. Faraday Soc. **52**, 1425–1431, 1956.)

Die photoelastischen Eigenschaften von drei vernetzten amorphen Polyäthylentypen und einem Polymethylen werden experimentell bestimmt; es wird festgestellt, daß alle Proben ähnliche Eigenschaften haben. Im Gegensatz zur einfachen kinetischen Theorie der Kautschukelastizität zeigen sowohl die verzweigten, als auch die langkettigen unverzweigten Paraffine, obwohl sie kautschukelastisch sind, ein Absinken des „spannungsoptischen Koeffizienten" mit zunehmender Vernetzung; dies steht auch im Gegensatz zum Verhalten von vernetztem amorphem natürlichem Kautschuk und Guttapercha. Der Effekt wird mit Hilfe einer erweiterten Theorie der Kautschukelastizität für kurzkettige Netze erklärt; die optische Anisotropie wird mit Hilfe dieser Theorie berechnet.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Zubov, P. I. und M. P. Zverev (Wiss. Forschungsinst. f. Physikal. Chemie, gen. A. Ja. Karpov-Institut). **Zur Frage des Plastifizierungsmechanismus von Hochpolymeren. Der Aufbau von Gelen. 8. Der Einfluß der Natur des Plastifikators auf die Kinetik der Quellung und die Viskosität verdünnter Divinylstyrol - Kautschuk - Lösungen.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 679–681, 1956.)

Der Plastifizierungsvorgang äußert sich nicht nur in einer Schwächung der Wechselwirkung zwischen den Kettenmolekülen sondern auch in einer Streckung der Makromoleküle. Der Streckungsgrad der Divinylstyrol-Kautschuk-Riesenmoleküle ist um so größer, je geringer die Polarität des Plastifikators ist. Die langwierige Einstellung des Quellungsgleichgewichtes des Divinylstyrol-Kautschuks hängt wie die der Gelatine von der Umgruppierungsgeschwindigkeit der Makromoleküle ab. Infolgedessen stellt sich die Quellung wie die mechanische Deformation der Polymeren nach dem Relaxationsmechanismus ein.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Richter, G. A., L. E. Herdle und W. E. Wahtera (Eastman Kodak Co. Rochester, N. Y.). **Messung der Quellung von Zellulose durch die Benzolaufnahme.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 907–912, 1957.)

Es hat sich gezeigt, daß die Quellung von Zellulose exakt in der Weise gemessen werden kann, daß man das Quellungsmittel (evtl. auf dem Umweg über ein mit dem Quellungsmittel und mit Benzol mischbares Lösungsmittel) durch Benzol verdrängt und den Benzolgehalt im Gleichgewicht mit Benzoldampf ermittelt (früher hatte man z. B. die Acetylierungsgeschwindigkeit als Maß der Quellung benutzt).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Tsuda, Y. und S. Mukoyama (Res. Dept. of Toyo Rayon Co., Ltd., Otsu, Shiga-ken, Japan). **Einflüsse der Mercerisierung auf die Art der seitlichen Verteilung der Ordnungselemente in der Zellulose.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 271–273, 1957.)

Die Verteilung der Ordnungseinheiten nach den Seiten bei nativer und mercerisierter Zellulose wurde verglichen und dann die Variation der Verteilung beim Prozeß der Mercerisierung untersucht. Man nimmt an, daß die Mercerisierung die Verteilungsfunktion abflacht. Weiter zeigt ein Brei aus Hadern fast die gleiche Seitenordnungsverteilung nach der Mercerisation wie ein solcher aus Holz.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fraser, R. D. B. und T. P. MacRae (Biochemistry Unit, Wool Textile Research Laboratory, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Melbourne, Australien). **Molekülanordnung in Keratinen. I. Teil. Einführung und Überblick. II. Teil. Die Dichte natürlicher Keratine.** (Text. Res. J. **27**, 379–384, 1957; **27**, 384–390, 1957.)

Im ersten Teil wird ein Überblick über die zur Bestimmung des kristallinen Anteils benutzten Methoden gegeben (Dichtemessung, Wassersorption, Deuteriumaustausch, Auswertung des Röntgendiagramms, Infrarotabsorption). Es wird auf die Beschränkungen hingewiesen, denen die einzelnen Methoden unterliegen, insbesondere infolge der Anwesenheit pseudokristalliner Bereiche (gut geordneter Bereiche ohne regelmäßige Aufeinanderfolge der Bausteine). Für Keratin bzw. verschiedene Woll- und Haararten werden die nach drei Methoden ermittelten Werte des kristallinen Anteils verschiedener Untersucher zusammengestellt. Die

Sorptionsstöchiometrie (L. Valentine, Proc. Intern. Textile Congress, Brüssel 1955) und der Deuteriumaustausch liefern gut übereinstimmende Ergebnisse, während die Sorptionsisotherme eine besondere Gruppe von Werten liefert.

Im zweiten Teil beschreiben die Verfasser eine genaue Methode der Dichtebestimmung bei Horn, Haar, Federn, Stachelschweinstachel usw. (Schwebemethode unter Benutzung von Mischungen aus o-Dichlorbenzol und Chlorbenzol oder Brombenzol) und teilen zahlreiche Meßergebnisse mit. Indem der nicht genügend gesicherte Wert 1,39 für die Dichte des kristallinen Anteils zugrunde gelegt wird, wird aus den Meßergebnissen der amorphe Anteil berechnet. Die von Pauling und Corey (Nature **171**, 59, 1953) vorgeschlagene Spiralstruktur wird abgelehnt (!).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Faserstoffe

Coleman, B. D. und A. G. Knox (E. I. Dupont de Nemours and Co., Carothers Research Laboratory, Wilmington, Del.). **Die Deutung von Ermüdungserscheinungen bei Textilfasern als Geschwindigkeitsphänomen.** (Text. Res. J. **27**, 393–399, 1957.)

Die Zusammenhänge zwischen mechanischer Beanspruchbarkeit (wie z. B. Reißfestigkeit oder Ermüdbarkeit bei periodischer Beanspruchung) und Relaxationserscheinungen bzw. der Vorgeschichte (mechanischen Vorbehandlung) der Textilfasern werden durch Gleichungen mit nur zwei Konstanten beschrieben und Meßergebnisse für Nylon mitgeteilt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Philips, F. J., L. Segal und L. Loeb (Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.). **Die Anwendung von fluorhaltigen Chemikalien bei Baumwollgeweben, um Öl und Wasser abstoßende Oberflächen zu erhalten.** (Text. Res. J. **27**, 369–378 1957.)

Behandelt man Baumwolle mit fluorhaltigen organischen Verbindungen wie Perfluoressigsäure, Perfluorbuttersäure und hochfluorierten Homologen dieser Säuren bis zur Decansäure (Beispiel 3, 5, 7, 9, 10-Pentachlortetradecafluordecansäure), Poly (1.1-dihydrotrifluoräthylacrylat), Poly (1.1-dihydroperfluorbutylacrylat) oder mit Chromkomplexen fluorhaltiger Fettsäuren, so wird sie nicht nur wasserabstoßend, sondern weist auch organische Flüssigkeiten mit niedriger Oberflächenspannung ab, wie z. B. Mineralöle. Reißfestigkeit und Bruchdehnung werden durch derartige Behandlungen nicht beeinträchtigt, die Scheuerbeständigkeit wird verbessert, die Luftdurchlässigkeit wird entweder nicht oder nur wenig vermindert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Glenz, O. und W. Beckmann (Wissenschaftliche Färberei der Farbenfabriken Bayer AG.). **Untersuchungen über den Färbevorgang von Polyacrylnitrilfasern mit basischen Farbstoffen. I. Mitt.** (Melliand Textilber. **38**, 296–300, 1957.)

Adsorptionsisothermen basischer Farbstoffe an Polyacrylnitrilfasern lassen sich durch eine Überlagerung eines Langmuirschen Anteils mit sehr steilem Anstieg bis zur Sättigung und eines flachen linearen Teiles deuten. Der erstere entspricht der Aufnahme von Farbstoffkationen durch Säuregruppen, die in der Faser enthalten sind. Aus den Adsorptionsisothermen ergibt sich für die verwendete Polyacrylnitrilfaser ein Gehalt an Säuregruppen von etwa $3{,}7 \cdot 10^{-5}$ äq/g Faser. Dieser Wert wird durch Titration der in der Faser enthaltenen Säuregruppen bestätigt. Der lineare Teil der Asorptionsisotherme entspricht einer gewöhnlichen Lösung des Farbstoffes in der Faser. Das negative ζ-Potential der Fasern in Wasser wird bei Anwesenheit von gelöstem Farbstoff in der Flotte stark herabgesetzt. Bei höheren Konzentrationen findet Umladung statt.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich ableiten, daß beim Färbevorgang die Farbstoffkationen zuerst an der negativ geladenen Faseroberfläche adsorbiert werden, von dort ins Innere der Faser diffundieren und von den sauren Gruppen gebunden werden. Wenn die Flotte nicht mehr Farbstoff als die den sauren Gruppen der Fasern äquivalente Menge enthält, wird sie praktisch völlig erschöpft. Enthält sie mehr Farbstoff, wird nur ein kleiner Teil des Überschusses von der Faser zusätzlich gelöst.

H. Lange (Düsseldorf)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Haase, Th. (Institut für Silikathüttenkunde der Bergakademie Freiberg, Sachsen). **Die Bildsamkeit plastischer keramischer Massen.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **34**, 27–33, 1957.)

Diese Arbeit, vorgetragen auf der Jahrestagung der Deutschen Keramischen Gesellschaft 1956 in Wiesbaden, stellt eine Zusammenfassung der vor allem in der Silikattechnik 1952–1955 veröffentlichten und bereits referierten Arbeiten des Verf. und seiner Mitarbeiter dar. Man kann sich deshalb darauf beschränken, die Inhaltsangabe des Verf. wiederzugeben: „Die Bildsamkeit wird als das Vermögen einer festen Substanz definiert, auf von außen einwirkende Kräfte mit bleibenden Formveränderungen zu reagieren, ohne daß dabei der Zusammenhalt der Elementarteilchen verloren geht. Die Bildsamkeit entspricht dem Verhältnis von Zerreißfestigkeit zu Viskosität, wobei die Viskosität einen Schwellenwert besitzen muß. Am modifizierten Pfefferkornschen Versuch läßt sich demonstrieren, daß die Bildsamkeit bei schneller Verformung keramischer Massen größer ist. Die Ursache hierfür liegt in dem Abfall der Viskosität mit der Deformationsgeschwindigkeit, was mit Hilfe eines selbstgebauten Masseviskosimeters experimentell belegt wird. Während bei langsamer Deformation der Fließvorgang unstetig schichtenbildend verläuft, nähert er sich bei höherer Geschwindigkeit immer mehr dem Zustand des stetigen laminaren Fließens idealer Flüssigkeiten. ‚Strukturen' sind das Kennzeichen der langsamen Fließbewegung. Sie ‚lösen' sich bei hoher Geschwindigkeit auf."

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Köppen, N. und O. W. Flörke (Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg). **Ein Verfahren zur kombinierten mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchung von Steinchen im Glas.** (Glastechn. Ber. **30**, 182–186, 1957.)

Es wird ein Verfahren beschrieben, nach dem man die Identifizierung von Glassteinchen an einem Dünnschliff durchführen kann, ohne den Dünnschliff zu zerstören. Der auf dem Objektträger

mit Kanadabalsam aufgekittete Dünnschliff wird zunächst mikroskopisch untersucht und eventuell photographiert; dann wird der Kanadabalsam mit Benzol abgelöst und der Dünnschliff so in die Debye-Scherrer-Kamera eingesetzt, daß der Primärstrahl mitten durch das Steinchen geht. Zur Handhabung werden Einzelheiten gegeben, ebenfalls Vergleichsaufnahmen eines Steinchens, bestehend aus Nephelin, Nosean und β-Tonerde.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Bloksma, A. H. (Cereals Dept. of the Centr. Inst. for Nutrition Research T. N. O. Wageningen, Niederlande). **Die Diffusion von Natrium- und Jodionen und von Harnstoff in Ton-Pasten.** (J. Coll. Sci. **12**, 40–52, 1957.)

Durch Bodenkörper-Analyse wurde mit Hilfe radioaktiver Isotope die Selbst-Diffusion von Natrium- und Jodionen in Montmorillonit- und Kaolinit-Wasser-Pasten gemessen. Ebenso wurden Diffusionsmessungen an Natriumjodid und Harnstoff angestellt. Durch Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeit von Jodionen mit der von Harnstoff konnte anschaulich gemacht werden, daß die Verzögerung der Jodionen auf sterischer Hinderung beruht. Die Beweglichkeit der Jodionen war etwa halb so groß wie in wäßriger Lösung. Für die Beweglichkeit der adsorbierten Natriumionen wird etwa $^1/_3$ der Beweglichkeit in wäßrigen Lösungen angegeben. Es wird aus den Experimenten geschlossen, daß die Verzögerung der Diffusion der adsorbierten Ionen nicht in einen Betrag, der durch die geometrischen Verhältnisse des Diffusionsweges bedingt ist und einen anderen Betrag, der aus den Ladungen der Wände resultiert, geteilt werden kann. Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Kubaschewski, O. (National Physical Laboratory, Teddington, Middx.). **Über den Zundermechanismus von Metallen und Legierungen bei hoher Temperatur.** (Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe, Vorträge, 2. Planseeseminar „De Re Metallica" 1955, Reutte, Tirol. Herausgegeben von F. Benesovsky, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, 1956. Kommissionsverlag Springer-Verlag, Wien. S. 18–27.)

Die Zunderbeständigkeit von Legierungen ist abhängig von der Schutzwirkung der sich bildenden Oxydationsschichten. Die Schutzwirkung ihrerseits ist bedingt durch das mechanische Verhalten der Schichten und durch die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen in ihnen. Obgleich das Wagnersche Modell der Diffusion in Halbleitern eine hinreichende Beschreibung des Zundermechanismus in einfacheren Fällen erlaubt, ist eine quantitative Erfassung von der Kenntnis weiterer Faktoren (freie Bindungsenergie) abhängig. Verf. beschreibt den Mechanismus einiger Einzelfälle (Ni/Cr-, Fe/Ni/Cr-Legierungen, Verhalten in Gasturbinenschaufeln). Bei sehr hohen Temperaturen steigern sich die Diffusionsgeschwindigkeiten derart, daß die Wahrscheinlichkeit, Werkstoffe mit guter Warmfestigkeit und gleichzeitig befriedigender Zunderfestigkeit zu finden, stark abnimmt. Kombinationen warmfester Kerne mit zunderfesten Deckschichten nehmen deshalb an Bedeutung zu.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Smekal, A. G. (Universität Graz). **Die Mikroplastizität der Hartstoffe.** (Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe, Vorträge, 2. Planseeseminar „De Re Metallica" 1955, Reutte, Tirol. Herausgegeben von F. Benesovsky, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, 1956. Kommissionsverlag Springer-Verlag, Wien. S. 28–40.)

Zwar gelten die Hartstoffe als typische Vertreter spröden Stoffverhaltens; mit der Anwendung der Mikrohärteprüfung, die sich auf mikroskopische Flächen beschränkt, bei denen Störstellen ausgeschaltet werden können, die Befähigung zur Bruchentstehung also fehlt, läßt sich jedoch auch das mikroplastische Verhalten dieser Stoffklasse nachweisen. Man erhält an Stelle der sonst beobachteten Bruchspuren reine Fließspuren. Verf. zeigt dies an reinstem Bergkristall, an synthetischem Korund und Rubin, an Silizium- und Borkarbidkristallen und schließlich am Diamant selbst. Es wurde gefunden, daß man die Mikrohärteprüfung unter gewissen Bedingungen auch anwenden kann, wenn Prüf- und Ritzkörper aus dem gleichen Material bestehen, z. B. Diamant. Mit dem Nachweis der Mikroplastizität des Diamanten erscheint es grundsätzlich erwiesen, daß die als Mikroplastizität bezeichnete Art des molekularen Fließens eine allgemeine Eigenschaft der Festkörper darstellt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hartmann, H. und K.-H. Kiessling (Anorganisch-chemisches Institut der T.H. Braunschweig). **Zur Kenntnis der mittleren spezifischen Wärme einiger technisch wichtiger Gläser.** (Glastechn. Ber. **30**, 186–188, 1957.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten (Glastechn. Ber. **27**, 12, 1954) werden die mittleren spezifischen Wärmen eines Barytglases im Gebiet von 200° bis 1300° gemessen. Es wird ein Spezialofen („Silberkammerofen") beschrieben. Im Gebiet von 600° bis 780° ergeben sich Unstetigkeiten, die mit der Vorbehandlung des Glases in Zusammenhang gebracht werden. Aus den erhaltenen Werten wird ein empirischer Faktor a ermittelt, der es gestattet, die Berechnung der spezifischen Wärme BaO-haltiger Gläser nach der Methode von Sharp vorzunehmen. In die Reihe der bekannten a-Werte für MgO (0,000514), CaO (0,000410) fügt sich der für 700° gefundene a-Wert für BaO = 0,0003863 gut ein. E. Gruner (Mettlach/Saar)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Vinogradov, G. V., V. G. Lebedev und V. A. Protod'jakonov (Militärakademie der Panzerwaffe der Sowjetarmee Moskau). **Untersuchung plastischer disperser Systeme unter Bedingungen gleichartigen Spannungszustandes.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 633–642, 1956.)

Das Verhalten plastischer disperser Systeme mit der Konsistenz von Schmieren oder erstarrten Fetten bei reiner Verschiebungsdeformation gleichartiger und ungleichartiger Spannung wurde unter Bedingungen verglichen, wo die plastischen Stoffe makroskopisch glatte und rauhe (geriffelte) Oberflächen berühren. Die Deutlichkeit des Effektes der Haftgleitung, die sich bei Berührung der Systeme mit glatten festen Oberflächen äußert, hängt von der Deformationsgeschwindigkeit, der Rauhigkeit der Oberfläche, relativ zu der die Probe bewegt wird, von der mikroskopisch körnigen oder ebenflächigen Beschaffenheit und der Festigkeit des Gefüges an der Probe ab. Der Haftgleiteffekt äußert sich am stärksten bei der Bestimmung der Stabilitätsgrenzen plastischer Systeme, indem bei Erhöhung der Belastungsgeschwindigkeit die Stabili-

tätsgrenzen, die in Vorrichtungen mit glatten und solchen mit geriffelten Arbeitsflächen bestimmt worden sind, einander gleich sein können.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Symposium über das Thema „Synthetische Reinigungsmittel". (J. Am. Oil Chem. Soc. **34**, 170 bis 216, 1957.)

Bright, W. M. (Lever Brothers Company, Edgewater, New Jersey). **Synthetische Reinigungsmittel. Entwicklung und Anwendung in Haushaltswaschmitteln.** S. 170–72.

Die folgenden sechs Aufsätze geben für die einzelnen Klassen von waschaktiven Stoffen einen Überblick über die Herstellungsverfahren, Eigenschaften und Anwendungsgebiete:

Miller, E. L. und P. E. Geiser (Continental Oil Company, Houston, Texas). **Überblick über Alkylarylsulfonate.** S. 173–75.

Hatcher, D. B. (Stephan Chemical Company, Chicago, Ill.). **Fettalkoholsulfate.** S. 175–78.

Kritchevsky, J. (Ninol Laboratories, Chicago, Ill.). **Die Alkylolamide.** S. 178–81.

Stevens, C. E. (Antara Chemicals, Division of General Aniline and Film Corporation, New York). **Nichtionogene oberflächenaktive Stoffe.** S. 181–85.

Osipow, L., F. D. Snell und A. Finchler (Foster D. Snell Inc., New York). **Zucker-Ester.** S. 185–88.

Andersen, D. L. (General Mills, Inc., Minneapolis, Minnesota). **Ampholytische oberflächenaktive Mittel.** S. 188–91.

Spangler, W. G. (Analytical Division, Research and Development Department, Colgate-Palmolive Company, Jersey City, New Jersey). **Analytische Untersuchungsmethoden für organische Reinigungsmittel.** S. 191–99.

Die gegenwärtig bekannten Methoden für die Abtrennung der organischen Anteile aus einem konfektionierten Waschmittel sowie für deren Trennung und Identifizierung werden ausgeführt. Als aussichtsreich für die Zukunft werden die Absorptions-Spektrographie (UV und IR) und chromatographische Verfahren angesehen.

Harris, J. C. (Monsanto Chemical Company, Dayton, Ohio). **Analytische Untersuchungsmethoden für die anorganischen Anteile von Waschmitteln.** S. 199–203.

Der Aufsatz behandelt neben anorganischen Stoffen auch gewisse organische Zusatzstoffe. Es sind einige allgemeine Analysenschemata bekannt. Methoden zur Bestimmung der einzelnen Phosphate befinden sich teilweise noch in der Entwicklung. Analysenverfahren für optische Aufheller, Korrosionsinhibitoren und Carboxymethylcellulose lassen noch zu wünschen übrig.

Pacifico, C. und M. E. Ionescu (American Alcolac Corporation, Baltimore, Maryland). **Übersicht über oberflächenaktive Produkte.** S. 203–09.

Angaben über die Arten und Mengen oberflächenaktiver Produkte, die für verschiedene Anwendungsgebiete verbraucht werden.

Johnson jr., C. E. (California Research Corporation, La Habra, California). **Bewertung von oberflächenaktiven Stoffen für das Ausschwemmen von Erdöl.** S. 209–14.

Die technischen und kommerziellen Möglichkeiten der Gewinnung von Erdöl durch Ausschwemmen aus ölführenden Sedimentgesteinen mit wäßrigen Lösungen oberflächenaktiver Stoffe werden analysiert.

Seymour, J. E. (Illinois Farm Supply Company, Collinsville, Illinois). **Stand der Forschung über die Anwendung und Wirkung von oberflächenaktiven Stoffen auf verschiedenartige landwirtschaftliche Erträge und Böden.**

Vielfach ist eine Steigerung der Erträge und eine Verbesserung im Wasserhaushalt des Bodens bei Anwendung oberflächenaktiver Mittel festgestellt wurden. Die bisherigen, zum Teil widerspruchsvollen Ergebnisse werfen eine Reihe von Fragen auf, die durch weitere Versuche geklärt werden müssen.

H. Lange (Düsseldorf)

20. Sonstiges

Adam, O. (Forschungsgesellschaft Verfahrens-Technik e. V., Institut Aachen). **Feststoffbeladene Luftströmung hoher Geschwindigkeit.** (Chem. Ing. Technik **29**, 151–159, 1957.)

Der Verfasser untersucht Luftströmungen im Geschwindigkeitsbereich 30–100 m/s, die mit Aerosolen aus verschiedenen Materialien und mit unterschiedlichen Widerstandsbeiwerten beladen sind. Es wird der Einfluß der Teilchenelastizität auf die Bewegung, der Strömungsgeschwindigkeit und des Rohrdurchmessers untersucht. Ferner wird das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Strömung und mitgenommenen Teilchen bestimmt. Die Ergebnisse zeigen Zusammenhänge mit der Gaskinetik und lassen sich teilweise durch Erkenntnisse aus dem Gebiet der Molekularströmung erklären.

H.-W. Georgii (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

Soeben erschien:

Biochemie der Ernährung

Von Prof. Dr. Dr. **Konrad Lang**
Direktor des Physiologisch-chemischen Universitäts-Institutes Mainz

(Beiträge zur Ernährungswissenschaft, Band 1)

XVI, 412 Seiten mit 9 Abbildungen. 1957.
Ganzleinen DM 54,—

Aus dem Inhalt:

I. Einleitung – II. Kohlenhydrate – III. Fette
IV. Cholesterin – V. Eiweiße – VI. Mineralstoffe – VII. Spurenelemente – VII. Vitamine
Literatur- und Sachverzeichnis

Der Nahrungsbedarf wird in qualitativer und quantitativer Hinsicht vom Stoffwechsel diktiert. Eine unzulängliche Ernährung wirkt sich daher primär durch eine Beeinflussung des Stoffwechsels aus. Grundlage für eine erfolgreiche Beschäftigung mit den Ernährungsproblemen muß daher die Biochemie der Ernährung sein, m. a. W. die Kenntnis von den Stoffwechselprozessen und den Wechselbeziehungen zwischen Stoffwechsel und Ernährung. – In dem vorliegenden Buch werden diese Dinge präzis herausgearbeitet, besonders hinsichtlich der quantitativen Verhältnisse. Ohne ihre Berücksichtigung kann bestenfalls eine oberflächliche und feuilletonistische Übersicht gegeben, aber kein volles Verständnis für die mit der Ernährung verknüpften Prozesse und die Möglichkeiten der Beeinflussung der Lebensprozesse durch die Ernährung geweckt werden. Das Buch soll nicht nur als Lehrbuch betrachtet werden, sondern darüber hinaus auch zu eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet anregen.

Damit beginnt die neue Monographiensammlung ***„Beiträge zur Ernährungswissenschaft"*** *zu erscheinen. Sonderprospekte stehen auf Wunsch zur Verfügung*

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff
Darmstadt

spinco
ULTRA-ZENTRIFUGE
MODELL „L"

Für rasche präparative Arbeiten

- Arbeitsablauf vollautomatisch
- elektronisch gesteuert
- gmax 144000
- 9 Rotorentypen
- Hochtemperaturzusatz bis 100° C.

spinco

BECKMAN INSTRUMENTS GMBH
MÜNCHEN 45
Ein Zweigwerk der Beckman Instruments Inc. Fullerton, Kalifornien USA

NÄHERE EINZELHEITEN UNTER 19 E 12

FILED IN STACKS
DEC 23 1960

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany